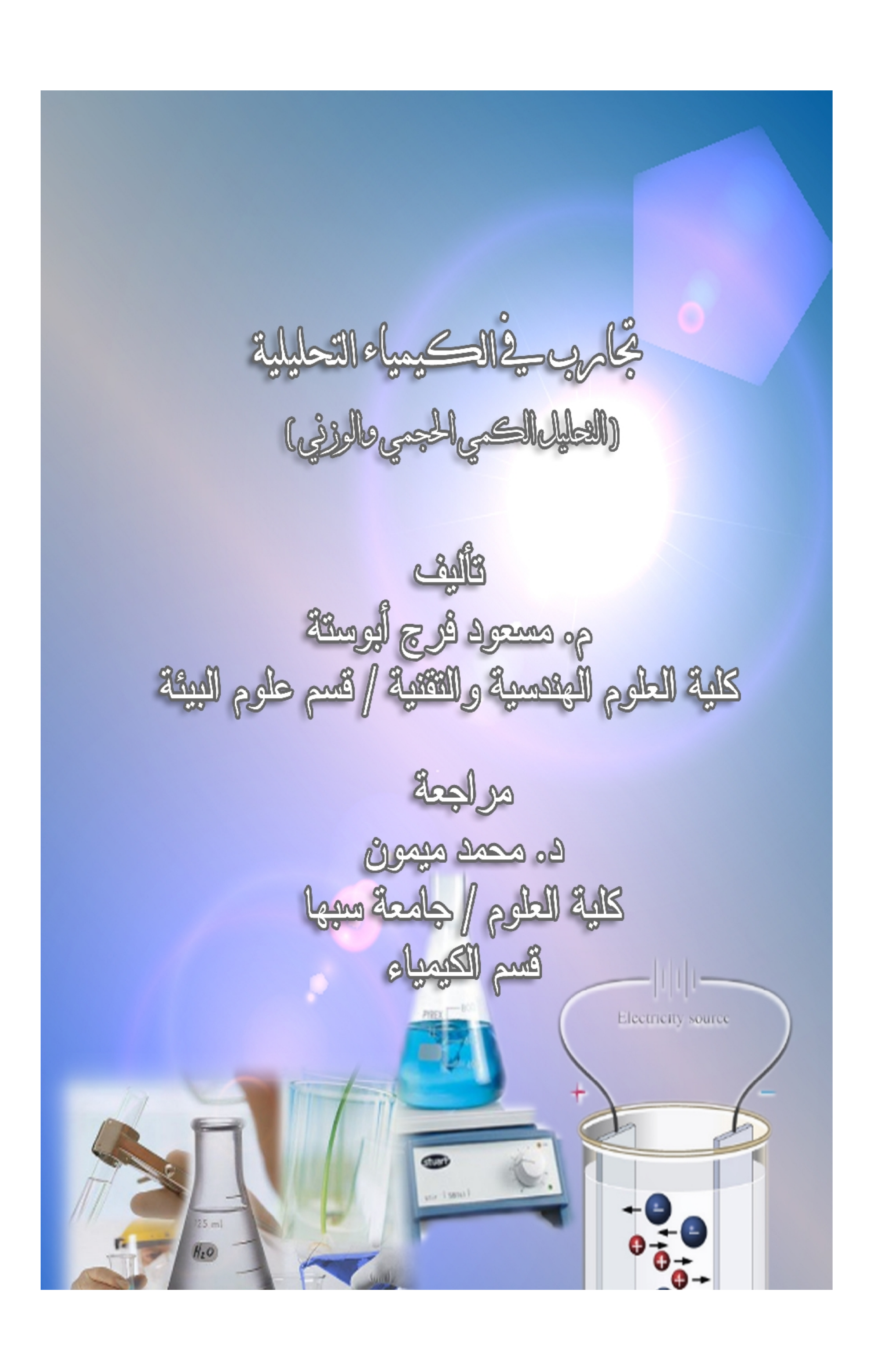


تجارب في الكيمياء التحليلية

(التحليل الكمي الحجمي والوزني)

تأليف

م. مسعود فرج أبوستة

كلية العلوم الهندسية والتقنية / قسم علوم البيئة

مراجعة

د. محمد ميمون

كلية العلوم / جامعة سبها

قسم الكيمياء

قائمة المحتويات

الموضوع	الصفحة

بسم الله الرحمن الرحيم

وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون

صدق الله العظيم

ألاهداء

إلي والــدي الكــريمين ، وإلي كــل اخــوتي واخــواتي،وإلي كـل أسـاتذتي بجامعـة سبها قسم الكيمياء ، وإلي كـل أصدقائيوخاصتاً مهندسين المعامل بكلية العلوم الهندسية والتقنية ، ابراك، إلي كل طلبة وطالبات كلية العلوم الهندسية والتقنية ، ابراك، وإلي كـل طلبة العلم ، أهدي ثمـرة جهود هذا العمل المتواضع

المؤلف : مهندس مسعود ابوستة

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم.....والصلاة السلام علي أشرف ألانبياء والمرسلين سيدنا وحبيبنا محمد صلي الله عليه وسلم.

أتشرف بتقديم هذا العمل البسيط المتواضع لطلبة وطالبات السنة أولي في الجامعات والمعاهد العليا الدارسي لمنهج الكيمياء التحليلية الكمية و مهندسين المعامل الجامعية ومعامل التحليل المختلفة.

ولقد حاولت في هذا الكتاب التركيز علي تبسيط العمليات الحسابية الكمية في التحليل الكمي الحجمي والتحليل الكمي الوزني فقد وضعت بعض ألامثلة المحلولة علي ذلك، بألاضافة إلي طرق تحضير المحاليل القياسية من المواد الكيميائية الصلبة والسائلة والتي تعتبر هي العامل الحاسم والاساسي في نجاح عمليات التحليل الكمي الحجمي والوزني في معامل التحليل المختلفة فقد عملت علي وضع بعض ألاساسيات الهامة والبسيطة في طرق التحضير والتي تعمل علي توفير الوقت في تحضير المحاليل القياسية وتثمثل هذه ألاساسيات في بعض المعادلات البسيطة والسهلة والتي تستخدم في تحضير المحاليل القياسية داخل المعامل.

فقد تناولت في هذا الكتاب شرح وتوضيح طرق المعايرات الحجمية الكمية وطرق تطبيقها عملياًَ مع أعطاء بعض التجارب العملية البسيطة علي كل نوع من أنواع المعايرات الحجمية ولقد تم اختيلر هذه التجارب لعدة أعتبارات ، منها أهمية هذة التجارب في بعض التحاليل الكيميائية المهمة مثل تحليل مياه الشرب وتعين تراكيز بعض ألايونات والكاتيونات في المحاليل المائية ، سهولة تطبيقها ،وألادوات أللازمة لتطبيقها بسيطة ومتوفرة ، بلاضافة إلي إن هذه التجارب قليلة الخطورة

ويشمل هذا الكتاب ستة أبواب مع بعض ألاشكال التوضيحية وبعض الجداول للثوابت المهمة لبعض المواد الكيميائية، فقد تمت ألاستعانة ببعض المراجع العربية والاجنبية في ذلك.

وفي نهاية هذه المقدمة أقول لكم أنني أتقبل أي نقد أوتوجيه يهدف ألي مصلحة المسيرة العلمية والنهوض بها في بلادنا الحبيبة ، ونتمنا للجميع التوفيق والنجاح في هذا المجال.

كما إنني أتقدم بجزيل الشكر العميق والتقدير الكبير للكتور محمد ميمون المراجع ، وأ. د. الدكتور عبدالسلام محمد المثناني الذي أفادني بخبراته الكبير ولم يدخر وسعاً في مساعدتي وتوجيه ، كماأتقدم بخالص الشكرللأستاد محمد فرج أبوستة الذي عمل علي المراجعة اللغوية للكتاب ، و.م. طه الزائيدي الذي ساهم وعمل علي تصميم الغلاف ، كما اتقدم بالشكر إلي مكتبة كلية العلوم الهندسية والثقنية ـ جامعة سبها ، والقائمين عليها ، ولا يفوتني إن اشكر كل من ساهم في طباعة هذا الكتاب

ونامل أن يكون الله العلي القدير قد وفقنا في هذا العمل المتواضع للمساهمة في تطوير وتقدم العلوم في الوطن الحبيب ، والله ولي التوفيق.

المؤلف:م/مسعود ابوستة

الباب الأول

مقدمة عن الكيمياء التحليلية

1.1 .1. مقدمة عن الكيمياء التحليلية:

تعرف الكيمياء التحليلية بأنها فرع من فروع علم الكيمياء الذى يختص بالتعرف على العناصر المكونة للمادة الكيميائية وإمكانية تقديرها كمياً أو نوعياً، وللكيمياء التحليلية دورهام في الكثير من العلوم فهي لاغني عنها في علم الحياة إذ يستفاد منها في دراسة المواد الحية وعمليات التمثيل الغذائي وكذلك علم الطب فإن عملية تشخيص الامراض تستند علي نتائج التحليلات اللازمة لذلك، ودور الكيمياء التحليلية في مجال الزراعة كبير واساسي، حيث إن تحليل مياه الرى لمعرفة مدى صلاحيتها ، وتحليل التربة الزراعية لمعرفة درجة خصوبتها هي الخطوة الاولي في النهوض بالزراعة، أما مايخص مجال البيئة فإن الكيمياء التحليلية تستخدم في قياس مدى تلوث الهواء ، والمياه ، وأهمية الكيمياء التحليلية تبرز في كثر من المجالات العلمية والبحثية وكما عملت الكيمياء التحليلية على حل كثير من المشاكل العلمية في مجالات العلوم المختلفة الآخرى مثل العلوم البايولوجية والصناعية ، ويمكن تقسيم الكيمياء التحليلية الي فرعين.

2.1.1. الكيمياء التحليلية الوصفية أوالنوعية:

ويختص هذا النوع بمعرفة نوع العناصر المكونة للمركب أو المادة الكيميائية وتبحث أيضاً في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخلوطات والتعرف عليها وعلى الشقوق القاعدية والحمضية في مركب كيميائي، ويمكن أن يتم ذلك عن طريق الحواس ، أو الخواص الفيزيائية أو عن طريق بعض الطرق الكيميائية مثل الترشيح والترسيب.

3.1.1 . الكيمياء التحليلية الكمية:

هوفرع من فروع الكيمياء التحليلية يختص بالتقدير الكمي للعناصر، والشقوق الحمضية والقاعدية أوالمركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقدير نسبة هذه العناصرأو الشقوق أوالمركبات ، ويتم تقدير المركب تقديراً كمياً على صورة مركب بأكمله أو على صورة أحد نواتج تفاعله أو إحدى نو اتج تفاعله ، فمثلاً يمكن تقدير المركبات التي تحتوي الفوسفورمثل فوسفات البوتاسيوم على هيئة نسبة مئوية للفوسفورأونسبة مئوية لخامس أكسيد الفوسفورأوعلى هيئة فوسفات البوتاسيوم وذلك عند تطبيق تقنيات التحليل الكمي الوزني، (الترسيب) ، كذلك يمكن التعرف على كمية مادة ما وتعين تركيزها فى محلول مادة معينة عن طريق معايرتها بواسطة محلول مادة قياسية ، ويتم ذلك بتطبيق تقنيات التحليل الكمى الحجمى (المعايرة) ،ومن خلال ذلك يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية الكمية إلي التحليل الكمي الحجمي،و التحليل الكمي الوزني ، و هذا الكتاب يوضح أسس الكيمياء التحليلية الكمية المعملية حيث سنتناول طرق التحليل الكمي الحجمي (المعايرات) ، وتطبيقاته العملية ،وطرق التحليل الكمي الوزني وتطبيقاته العملية مع أعطاء بعض ألامثلة والتجارب العملية علي ذلك.

2.1 .1. تحوطات الأمان والسلامة داخل المعمل:

ألالمام بتحوطات الامان والسلامة داخل المعمل من ألامورالمهمة الواجب مراعاتها فيجب مراعات التالي:

1 . لبس معطف المعمل LabCoat ،وا إن يكون لونه أبيض، والتشديد على الطلبة لبس المعطف قبل دخول المعمل.

2 . عدم العبث بالمواد الكيمياوية وا إضافتها إلى بعضها بعضٍ ألا بدراية مسبقة وحضور مختص كمشرف المعمل

3 . التعامل مع المحاليل المركزة والمواد السامة بحدر وحرص شديد

4 . لا يتم استعمال الماصة بالفم في نقل محاليل الأحماض والقواعد المركزو محاليل المواد السامة ، يتم نقل هذه المحاليل باستخدام الماصة الآلية أو باستخدام المخلخل المطاطي.

5 . يمنع الأكل والشرب والتدخين داخل المعمل.

6 . يجب عندأجراء تفاعل أو التعامل مع مواد ينتج عنها أبخرة ذات رائحة نفاذة أنتجر آى في خزانة سحب الغازات (دولاب الغازات).

7 . أن تكون إضاءة المعمل وتهويته جيدة مع توفر ساحبات الهواء (الشفاطة) ، لتخلص من بعض الأبخرة المتسربة من خزانة سحب الغازات.

8 . إعادة أغطية جميع الزجاجات المستخدمة ووضعها في المكان المخصص لها بعد الاستعمال مباشرة.

9 . عند أستعمال المواد الكيميائية يتم أستعمال أقل كمية ممكنة ، ولا يتم إرجا ع المتبقي إلى الزجاجة الأصلية.

10 . عند تخفيف الأحماض المركزة يجب إضافة الحمض إلى الماء وليس العكس على أن تتم الإضافة ببطء وتدريجياً مع التحريك المستمر.

11 . أن تكون المياه الجارية في المعمل متوفرة بأستمرار وبتدفق قوي.

12 . لا يتم لبس الأحدية المفتوحة في المعمل للمحافظة على الرجلين عند سقوط مواد كاوية أو حارقة.

13 . تناول الأدوات الزجاجية بحذر حتى لاتكسر للمحافظة عليها وحتى لا تسبب جروح.

14 . الحذر الشديد عند استعمال الماصة بالفم في نقل المحاليل، وعليه يجب التأكد أن طرف الماصة مغمور في المحلول بعمق كافي قبل بدء سحب المحلول بالفم.

15 . الغسل جيداً بالماء والصابون عند سقوط أي مادة كيميائية على الجسم وغسل اليدين جيداً بالماء الجاري والصابون بعد الإنهاء من المعمل.

16 . المحافظة علي نظافة المعمل ، والتأكد دائماً من قفل صنبور المياه والغاز ومفاتيح التيار الكهربائي.

17 . إبلاغ مدرب المعمل عن أي خطأ يحدث أثناء التطبيقات العملية أو عند حدوث أي حادث أو أي إصابة للطالب في المعمل.

3.1 .1. الأساليب المتبعة في إجراء التجارب العلمية في المعمل:

الهدف الأساسي من التجارب العملية هو التعريف بالأسلوب العلمي على التقنية اللازمة لإجراء قياسات كيميائية كمية ناجحة فإن إتباع الأساليب المعملية تعد أساسا لنواحي عملية متعددة ، هذا ومن المهم محاولة ربط التجارب بالمبادئ العملية الأساسية حتى يتم فهم التجارب فبالتفكير ومحاولة التفسير المنطقي يمكن التحقق من أهمية كل خطوة من خطوات التجربة ومدى أهميتها في عملية القياس والتقدير الكمي ، والنقاط التالية توضح أهم الأساليب المتبعة في إجراء التجارب المعملية:

1 . المحافظة على مكان العمل نظيفاً ومرتباً ، ويجب أن يستغل وقت المعمل بكفاءة إذ يجب قراءة كل من طريقة التجربة والمبادئ الأساسية لها قبل دخول المعمل ، وكذلك يجب ترتيب ما سيتم عمله قبل أجراء العملي وليس أثناء العملي.
2 . التأكد من وصحة القياس والدقة والتقليل من ألاخطاء ماأمكن ، وذلك بتكرار التجربة أكثر من مرة
3 . فهم خطوات التجربةو التأني في أجراء التجربة ويتم ذلك وبتتبعها وتطبيقها بصورة جيداً.
4 .الاهتمام بكراسة المحاضرات العملية إذا أنها السجل لنتائج التجربة التي يمكن الرجوع اليها عند الحاجة.
5 . لحذرا و اليقظة لأى حالة طارئة رغم أن جميع التجارب في التحليل الكمي الحجمي والكمي الوزني آمنة إذا تمت بالشكل المناسب وحسب الخطوات إلا إن احتمال الحوادث يظل قائما ولا تجعل الاهمال سبباً في الحوادث.
6 .في حالة تحضير المحاليل القياسية يجب مراعاة العلامة في الدورق القياسي ، فيجب إن يكون سطح المحلول (أيتقعر السائل) منطبقاً تماما على العلامة ، وهذا يحتاج الى دقة عالية، حيث ويتم النظر في الدورق القياسي في مستوي أفقى بعد وضع الدورق على سطح مستوى
7 . يجب التأكد من ذوبان المادة ذوباناً تاماً قبل نقلها إلى الدورق القياسي لاستكمال الحجم أثناء عملية التحضير للمحاليل القياسية

1. 4.1. محاليل الإسعافات الأولية في المعمل:

1 . محلول البيكربونات الصوديوم المشبع:

يحضر بإذابة بيكربونات الصوديوم في كأس به 200مل ماء مغلي وتستمر إضافة البيكربونات إلى الكأس حتى درجة التشبع ثم يترك المحلول حتى يبرد في درجة حرارة الغرفة ، ثم يرشيح المحلول ويتم جمع الراشح في قنينة نظيفة ويستعمل هذا المحلول ، عند استنشاق غاز Br_2 أوغاز Cl_2 تتم الغرغرة بمحلول البيكربونات المشبع.

2 .محلول ملح الطعام NaCl يتم تحضيره بغلي حوالي100مل ماء مقطر في كأس سعته 500مل ثم يذاب فيه من (1 . 2 جم) ملح كلوريد الصوديوم النقي يغطى المحلول بغطاء زجاجي وعندما يبرد ينقل إلى قنينة ويستعمل هذا المحلول لغسل العين عند تعرضها لأبخرة مهيجة.

3 . محلول ثاني كرومات الصوديوم $Na_2Cr_2O_7$

يحضر بإذابة (25جم) من المادة الصلبة في 500مل ماء ويستعمل هذا المحلول عند الإصابة

بالحروق الناتجة من الأحماض المركزة بعد الغسل جيداً بالماء.

4 . محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl يحضر بإذابة (25جم) ، من ملح كلوريد الأمونيوم في500 مل من الماء ،ويستعمل هذا المحلول لعلاج الحروق الناتجة من المواد القلوية

5 . محلول حمض البوريك H_3BO_3 يحضربإذابة (2.5 جم) من المادة الصلبة في كأس به 250مل من الماء المقطر ويحفظ في قنينة زجاجية يستعمل هذا المحلول في بعض حالات التسمم بالإضافة للمحاليل السابقة ينصح بتواجد بعض الأغراض الأخرى للإسعافات الأولية مثل (شاش معقم وضمادات قطنية ، قطارة ، بعض المواد المظهرة مثل ماء الأكسجين كحول طبي والميكروكروم، صبغة اليود، جلسرين ، المقص، الأشرطة الطبيةاللاصقة).

5.1 .1. الأجهزة و الأدوات الزجاجية المستخدمة في معمل الكيمياء التحليلية الكمية:

إن إجراء التجارب المعملية يحتاج إلي أدوات وأجهزة معملية وذلك لغرض تحضير المحاليل القياسية و الكواشف وغيرها من المحاليل اللازمة لأجراء التجارب ، بلاضافة ألي الاحتياج الي بعض الاجهزة مثل الميزان وجهاز الماء المقطر ومقياس الأس الهيدروجيني والمجفيفات، وأفرن التجفيف ، أفران الترميد

1 . الأدوات الزجاجية: من أهم الأدوات الزجاجية المستخدمة في معمل الكيمياء التحليلية:

. الدوارق العيارية (الدوارق القياسية)

هي أوعية زجاجية لها قعر مستوي وشكل كمتري ينتهي برقبة طويلة ضيقة، وجعلت الرقبة ضيقة بحيث تؤدي التغير ات الصغيرة في الحجم عند إضافة الماء ظهور ارتفاع كبير وملاحظ في سطح السائل، وتوجد العلامة حول عنق الدورق وهي عبارة عن خط محفور في العنق يدل على حجم الدورق وكما يوجد على الدورق درجة حرارة معينة وهي عادة ($20\,^{\circ}C$) ،وهي منقوش أيضاً على الدورق وتتوفر الدوارق العيارية أو القياسية بسعات مختلفة من (5ـ5000مل) ، وتجهز الدوارق القياسية بأغطية زجاجية أو أغطية من البلاستيك، الشكل (1 . 1. 5) يوضح بعض انواع الدوارق القياسية



الشكل (1 . 1. 5)

وعند تحضير المحاليل القياسية في الدوارق العيارية أو القياسية يجب مراعاة الآتي:

1 . غسل الدورق العياري بالماء المقطر عدة مرات ثم يجفف في فرن التجفيف.

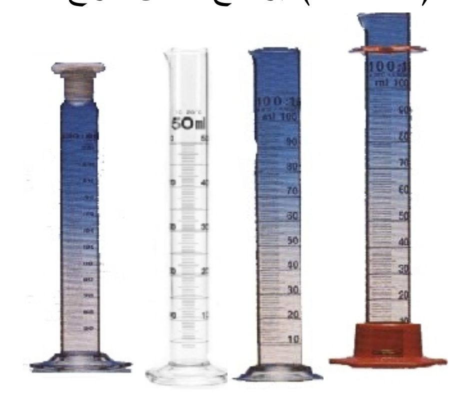
2 . عند تحضير محلول قياس يجب أن يتم إذابة المادة في كأس أولاً ثم ينقل المحلول كمياً إلى الدورق القياسي

3 . عدم تسخين المحاليل في الدورق القياسي لأي سبب

4 . عدم تخزين المحاليل القياسية بعد تحضيرها في الدوارق القياسية

. المخابير المدرجة

هي أوعية زجاجية اسطوانية الشكل مدرجة ومتوفرة بسعات مختلفة تتراوح ما بين (1 ـ 2000مل) ، وتستعمل لنقل حجم معلوم ومحدد من المحاليل ولكن هذه المخابير ليست عالية الدقة لذلك لا تستخدم في الأعمال التي تتطلب درجة عالية من الدقة أو حتى درجة متوسطة من الدقة أنما هي أدوات قياس حجوم تقريبية وهي تنقسم إلى نوعين منها المخابير ذات الأغطية أما النوع الآخر ينتهي بشكل مفتوح ومخرج ضيق للسائل و الشكل (2 . 1. 5) يوضح بعض أنواع المخابير المدرجة



الشكل(2 . 1. 5)

. الكؤوس

تعتبر الكؤوس ذات المصبات الضيقة التي في نهاية الكأس أو ذات الشق الضيق هي مناسبة لجميع الأغراض وتصنع الكؤوس من زجاج البيركس (بوروسلكات) ، وهذا النوع من الزجاج هو زجاج مقاوم للحرارة ، وتتوفر الكؤوس بحجوم عديدة ولكن الأكثر استعمالاً هي الكؤوس التي سعتها تتراوح ما بين(25 .800مل) ، وتستعمل الكؤوس في نقل المحاليل وتذويب المواد الصلبة وتسخين المحاليل ولكن يجب أن يكون التسخين غير مباشر، كما موضح في الشكل (3 . 1. 5)



الشكل (3 . 1. 5)

. الدوارق المخروطية

يتم إجراء عملية المعايرة في دوارق خاصة يطلق عليها اسم الدوارق المخروطية، لأنها تأخذ الشكل المخروطي فهي ضيقة من الأعلى ومتسعة من القاع ، إن أكثر الدوارق المخروطية استعمالاً هى ذات السعات 100مل الي800 مل وهي مناسبة لجميع أغراض الكيمياء التحليلية ، وهذه الدوارق لها عدة ميزات منها:

1 فتحة الدور ق ضيقة ، مما يساعد على منع تناثر المحلول المعاير خارج الدورق أثناء عملية الرج

2 .ميل الجدران يمنع التصاق قطرات المحلول عليها بالتالي يساعد على سرعة حركة المحلول على الجدار، مما يساعد علي حدوث التفاعل بسرعة دون إن تتأثر ضروف التجربة بأى مؤثرات و الشكل رقم (4 . 1. 5) يوضح بعض أنواع الدوارق المخروطية



الشكل (4 . 1. 5)

. الأقماع

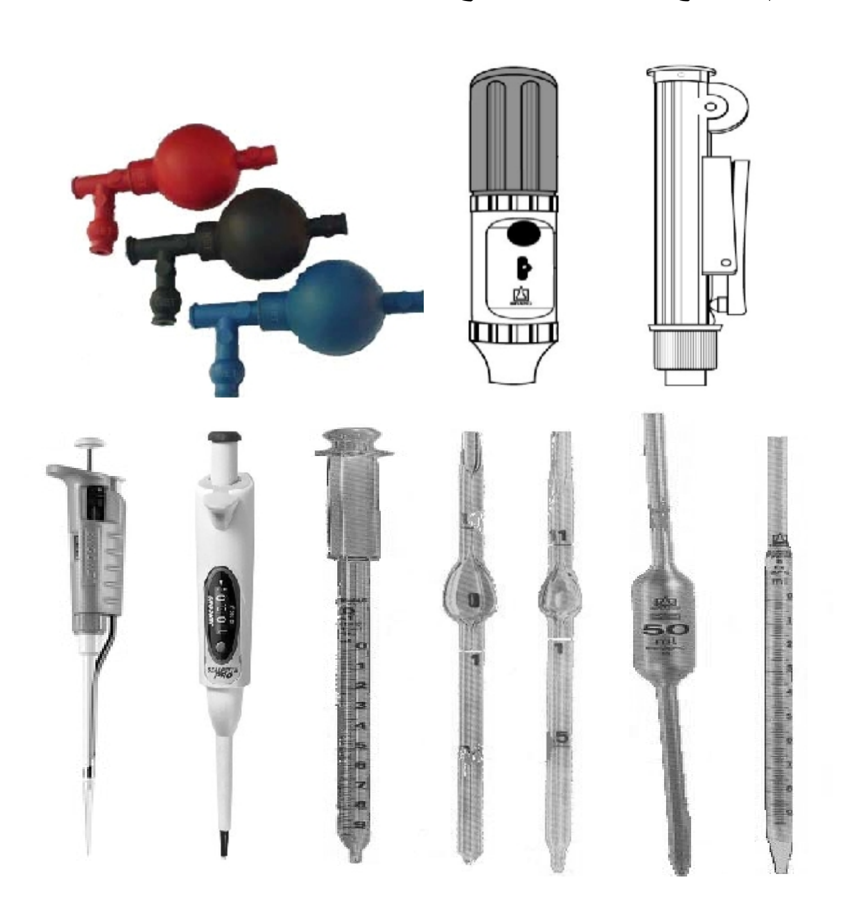
ويمكن أن تقسم إلى عدة أنواع ، أقماع الفصل ، وأقماع عادية ، واقماع بوخنر، وتستخدم أقماع الفصل في عملية الاستخلاص لفصل سائلتين أو أكثر وتتم هذه العملية في الغالب بأستخدام المذيبات العضوية ، أما بالنسبة للأقماع العادية فهي تستخدم في عملية الترشيح العادي ، عن طريق أوراق الترشيح التي تثبت داخل القمع العادي ، وأقماع بوخينر وهي أقماع بها ثقوب صغيرة ومصنوعة من الخزف ، وتستخدم في عملية الترشيح السريعة ولها دورق مخروطي خاص بها ،و عملية الترشيح تتم عن طريق شفط أو سحب الهواء منها و الشكل (5 . 1. 5) يوضح بعض هذه ألانواع



الشكل (5 . 1. 5)

. الماصات

هي عبارة عن أنابيب زجاجية رفيعة مدرجة تستعمل لنقل حجم معلوم من السوائل كما تم تصميم بعضها لينقل حجم معلوم وثابت ويطلق عليها ماصات قياسية أو حجمية ، ويمكن أن تقسم الماصات إلى ماصات يدوية وماصات آلية ، وتتوفر الماصات بحجوم مختلفة سواء اليدوية أو الآلية ويتراوح حجمها ما بين 1مل إلى 500مل في الماصات اليدوية ومن 0.5 ميكرولتر إلى 5000 ميكرولتر في الماصات الآلية ، وتستخدم الماصات الآلية عادة في معمل المختبرات الطبية وفي بعض البحوث العلمية في معمل كيمياء التحليلية، والتطبيقات العلمية الدقيقة، والماصات الآلية يستخدم فيها جهاز يعمل على سحب المحلول بدلاً من استخدام الفم في الماصة اليدوية أوالعادية ، يركب هذا الجهازعلى الماصة ،وتعتبر الماصات بجميع أنواعها من أهم الأدوات الزجاجية البسيطة والأكثر استعمالاً في التحليل الكمي الحجمي ، ويمكن تقسيم الماصات تبعا لدقتها الى ماصات قياسية وهى عالية الدقة فى نقل المحاليل ، ويشمل هذا النوع الماصات الألية، والماصات التى تحتوى على انتفاخ فى منتصفها ، والنوع الثانى هى الماصات العادية ، وهى ماصات لاتتوفر فيها الدقة العالية والشكل(6 . 1. 5) يوضح بعض هذه ألانواع



الشكل (6 . 1. 5)

وعند استخدام الماصات يجب مراعاة التالى:

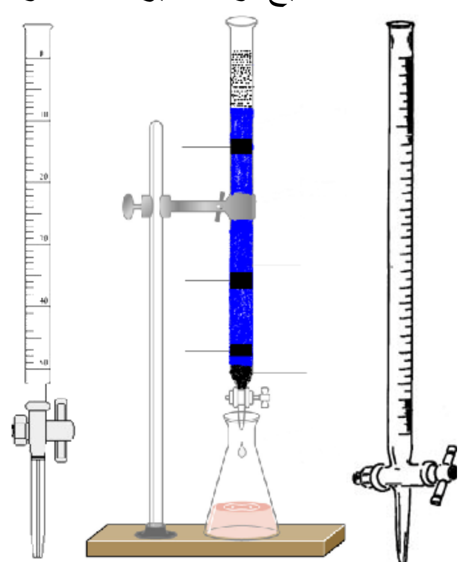
1 . غسل الماصة بالماء العادي ثم الماء المقطر، ثم تغسل بالمحلول المراد استخدامه.

2 . إن يكون طرف الماصة تحت سطح المحلول ، مع مراعات إن يكون شفط المحلول بحرص وحذر حتى لا يصل المحلول إلى الفم حتى ولو كان المحلول غير سام

3 . عند الانتهاء من تفريغ الماصة يتبقى عادة جزء من المحلول قرب فوهة الماصة ، فيجب عدم النفخ في الماصة مهما كانت الظروف إلا إذا كانت الماصة من النوع المسموح بالنفخ فيه مع الاخذ في الاعتبارتأثير هواء الزفير علي المحاليل المنقولة

. السحاحات

هي أنبوبة زجاجية طويلة قطرها ثابت ومدرجة وينتهي طرفها السلفي بصنبور، وأكثر السحاحات استخداماً هي ذات 25مل ، 50مل ، 100مل ، وتعد السحاحات أهم الأدوات الزجاجية وأكثرها استعمالاً في التحليل الكمي الحجمي ، فتعتبر السحاحة هي الاداة الاولي في التطبيقات العملية للمعايرات أوالتسحح، ويراعى دائماً فلزنة أو تشحيم الصنبور حتى يصبح سهل الحركة أثناء الفتح والقفل ، لأنه توجد بعض المحاليل وخاصة القاعدية التى تعمل طبقة ملحية تمنع الصنبور من الحركة ، يجب التأكد دائماً من عدم وجود فقاعات هوائية أسفل صنبور السحاحة عندما تكون مملوءة بالمحلول لأن وجود الفقاعة الهوائية يؤدي إلى خطأ في حساب حجم المحلول المستهلك من السحاحة عند التسحيح أو المعايرة ، كما موضح في الشكل (7 . 1. 5)



الشكل (7 . 1. 5)

وعند استخدام السحاحة يجب مراعات الاتي:

1 . التأكد من نظافتها عن طريق غسلها جيدا بالماء العادي ثم الماء المقطر عدة مرات

2 . يجب التأكد من كفاءة عمل صمام الصنبور (يجب ان يكون سهل الحركة)

3 . يجب التأكد من تثبيت السحاحة بشكل صحيح أي إن تكون عمودية والتدريج مقابل للشخص

4 . يجب ان يتم ملء السحاحة بوضع قمع في اعلا السحاحة و التاكد من أمتلاء الجزء تحت الصنبور

2 . أجهاز الماء المقطروالماء الخالي من الأيونات:

يعتبر جهاز تقطير الماء من أهم الأجهزة التي يجب إن تتوفر في معمل الكيمياء التحليلية لأن جميع

التجارب التحليلية تتم بالماء المقطر وليس بالماء العادي ، بالإضافة لذلك يجب إن يكون هناك جهاز نزع الأيونات ، أوما يعرف بالجهاز الماء الخالي من الأيونات ، فهذا الجهاز يعمل على تحويل الماء المقطر إلى ماء خالي من الأيونات وهذا الجهاز مهم جداً في التقدير الكمي أثناء التقدير حتى لا يحدث خطأ ناتج من التداخل ، فالمحاليل القياسية التي تحضر لغرض البحوث ولغرض التحليل الطبي تتم بواسطة الماء الخالي من الأيونات وهو أنقى أنواع الماء ، وبصورة عامة يفضل استخدام الماء الخالي من الأيونات في جميع التجارب، والشكل (8 . 1. 5) يوضح بعض أنواع من أجهزة الماء المقطر



الشكل (8 . 1. 5)

3 . الموازين:

تعد الموازين من أهم الأجهزة الأجهزة المستخدمة في المعمل التحليلية بصورة يومية لأن الميزان هو الخطوة الأولي لتحضير المحاليل القياسية للمواد الصلبة ،وتنقسم الموزاين إلى عدة أنواع ، منها الموازين العادية والموازين الإلكترونية والموازين الكهربائية الحساسة التي تعطي دقة وزن عالية ، فهي تحتوي على أربعة أرقام عشرية والميزان المعياري ذوالكفة المفردة، إن أكثر الموازين المستخدمة في معمل التحليلية هو الميزان المعياري ذو الكفة المفردة والذي يمكن أن يزن من0.01جم إلى 3000جم أومن0.1جم إلى200جم ، ويتميزالميزان ذو الكفة المفردة بالحساسية الثابتة ويعطى وزن المادة بسرعة كبيرة وسهولة التشغيل ،ونظراً لأهمية الميزان فيجب على الطالب أن يتدرب تدريباً جيداً على تشغيل الميزان لأن دقة الوزن وصحته تحدد دقة المتحضرلأن في تحضير المحاليل القياسية مطلوب الدقة العالية في ذلك وبالرغم من دقة الموازين إلا أن توجد بعض الأخطاء الشائعة في الوزن والتي يجب الانتباه لها فنهاك أخطاء ناتجة من التشغيل وأخرى ناتجة من تراكم الغبار وأخطاء ناتجة من تأثير الهواء أثناء الوزن، فعليه يجب أن تخصص غرفة خاصة للميزان أومكان مغلق داخل المعمل مخصص للميزان، والشكل (9 ـ 1. 5) يوضح بعض أنواع الموازين المستخدمة في المعامل



الشكل (9 . 1. 5)

. قواعد عامة لاستعمال الميزان:

1 .يراعى أن يكون وضع الميزان في مكان ثابت بعيد عن التيارات الهوائية والحركة

2 . لاتوضع مواد ساخنة علي الميزان

3 . يجب إن توضع المواد الكيماوية في جفنة الوزن ولاتوضع مباشراً علي الميزان

4 . تجنب تتأثر أوسكب المواد الكيماوية أثناء الوزن علي الميزان

5 .تشغيل الميزان يجب إن يتم بعناية ولطف وخطوةخطوةبدون حركة عنيفة أو فجائية

. التدريب على استعمال الموازين

1 . يتم التأكدمن وصول التيار االكهربأئي للميزان

2 . يجب التأكد من نطافة كفة الوزن ،ووضعها الصحيحوإن تكون مثبتة بشكل جيد

3 . يتم تشغيل الميزان من مفتاح التشغيل ، والانتظار حتى ظهور الارقام والتأكد بأن التدريج يشير إلى الصفر ، اذا لم يكن التدريج يشير الى الصفر يتم معايرة الميزان

4 . يتم وضع جفنة الوزن على كفة الميزان ، وبعد ثبات الوزن يسجل الوزن بدقة ثم يضاف إليه وزن العينة المطلوب

5 . يتم وضع العينة بواسطة ناقلة الملح (الملعقة) فى جفنة الوزن بكميات صغيرة وعلى دفعات بحرص شديد ويستمر وضع العينة حتى الوصول إلى قيمة الوزن المطلوبة المحسوبة من الخطوة السابقة

6 .يتم تكرار عملية وزن العينة ثلاث مرا ت حتى ثبا ت الوزن ، ثم يؤ خد متوسط الوزن وتتبع هذه الخطوا ت في بعض أنواع من الموازين وفي بعض الموازين الا خرى يتم الغاء وزن جفنة بتصفير الميزان بعد وضع الجفنة مباشرا ويتم وضع ملح العينة في الجفنة بواسطة ناقلة الملح (الملعقة) بنفس الطريقة السابقة حتى نحصل علي وزن العينة وهذا الوزن يعبرعن وزن العينة فقط من ذون وزن الجفنة

4 . المجففات

وهي أوعية تهيئ جواً خالياً من بخار الماء تصلح لتخزين العينات لفترات زمنية وذلك بعد تجفيفها في الفرن أو بعد حرقها أو ترميزها وتصنيع المجففات عادة من الزجاج وبها فراغ خاص لوضع المادة المجففة ، وهناك بعض أنواع من المجففات بها فتحة بغطائها تستخدم لتفريغ الهواء والمجففات توفر مكان خالياً تماماً من

الرطوبة والهواء ،و الشكل رقم (10 . 1. 5) يوضح بعض انواع المجففات والجدول ، وهناك مواد كيميائية خاصة تستعمل في هذه المجففات لامتصاص بخار الماء ، الجدول رقم (1 . 1. 5) يوضح أهم هذه المواد



الشكل (10 . 1. 5)

جدول(1 . 1. 5) المواد المجففة المستخدمة في المجفيفات

الصيغة الكيميائية	المادة المجففة	الصيغة الكيميائية	المادة المجففة
$CaSO_4$	كبريتات الكالسيوم	$CaCl_2$	كلوريد الكالسيوم
H_2SO_4	حمض الكبريتيك المركز	CaO	أكسيد الكالسيوم
$(SiO_2)_x$	الهلام الرملي	$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم
P_2O_5	خامس أكسيد الفسفور	MgO	أكسيد الماغنيسيوم

5 . أفران التجفيف والترميد

هناك العديد من أنواع أفران التجفيف ، وذلك حسب تعدد أغراضها واستعمالاتها ويعتبر أفضلها ذلك الذي يتألف من عدة أرفف،وتتراوح درجة الحرارة فيها من($50\ \text{C}^{\circ}$ ـ $260\ \text{C}^{\circ}$) ، وتستخدم الأفران لتجفيف الرواسب ولطرد الرطوبة من المواد الكيميائية ،وتعتمد درجة الحرارة في الأفران على الشركة المصنعة والموديل ، ومعظم الرواسب فإن درجة الحرارة $110\ \text{C}^{\circ}$ كافية لطرد الرطوبة والتجفيف وتزداد كفاءة الأفران إذا زودت بمروحة تعمل على توزيع الهواء وآخر التحسينات التي طرأت على الأفران حتى تجفيف الهواء قبل إدخاله إلى الفرن أو الأفران المركبة بها مضخات لطرد الهواء من داخل الفرن وتستخدم أفران التجفيف للأغراض التالية:

1 . تجفيف الأدوات الزجاجية والمعدنية التي لا تتأثر بدرجات الحرارة المرتفعة.

2 . تستخدم في تجفيف الرواسب والمواد الكيميائية الصلبة والتخلص من الرطوبة.

3 . تستخدم في عمليات التعقيم ، وذلك بالاعتماد على مبدأ سحب الماء من داخل الخلايا

ويوجد نوع أخرى من ألافرآن وهو أفرآن الحرق أو الترميد وهى عبارة عن أفرآن كهربائية مبطنة بطوب حرارى يتحمل درجات الحرارة العالية ، وتستخدم هذه ألافران فى حرق أو ترميد الرواسب ودرجة حرارة هذه ألافران تتراوح مابين$40\ \text{C}^{\circ}$ الى$1000\ \text{C}^{\circ}$ وتستخدم هذه ألافران عاداً في التطبيقات العملية في التحليل الكمي الوزني ، والشكل (11 . 1. 5) يوضح بعض أنواع هذه الأفران



الشكل (11 . 1. 5)

6 . البواثق:

تستخدم البواثق لغرض تجفيف الرواسب أو الحرق أو الترميد بحيث يوضع فيها الراسب بعض الحصول عليه بعد انتهاء عملية الترسيب والترشيح ، للبواثق ميزة الوزن الثابت ضمن حدود أخطاء التجربة وتوجد البواثق بعدة أنواع حسب نوع المادة المصنعة منها فتوجد البواثق الزجاجية والبواثق الخزفية والبواثق المصنوعة من البلاتين والبواثق المصنوعة من الرصاص والنوعين الآخرين تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1000\,\mathring{C}$ والشكل (12 . 1. 5) يوضح أنواع هذه البواثق



الشكل (12 . 1. 5)

7 . أجهزة التسخين

وتنقسم أجهزة التسخين إلى نوعين:

. أجهزة التسخين المباشر وهي مواقد اللهب والمواقد الكهربائية(المسخنات الكهربائية)

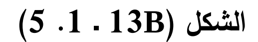
أجهزة التسخين غير المباشرة وتشمل الحمامات المائية والرملية والحمامات الزيتية

مواقد اللهب: تعتبر المواقد من أهم الأدوات التي يحتاجها فني معمل التحليلية من أهم أنواعها موقد بنزن وموقد ميكر، ويستخدم موقد بنزن كمصدر للهب مباشر في التجارب التي تحتاج إلى تسخين ويمكن الحصول على درجة حرارة أقل من $600\,\mathring{C}$ من موقد بنزن وهي درجات حرارة عالية نسبياً ، كما موضح في الشكل (13A . 1. 5) ، أما بالنسبة لموقد ميكر فيتألف من رأس من البلاتين وبه نظام متطور للأحتراق يسمح بتنظيم دخول الهواء والغاز مما يسمح بالحصول على درجات حرارة عالية تتراوح ما بين $1100\,\mathring{C}$ $1200\,\mathring{C}$ والشكل (13B . 1. 5) يوضح شكل موقد ميكر.





الشكل (13A . 1. 5)



الشكل (13B . 1. 5)

المسخنات الكهربائية: تستخدم هذه المسخنات لتسخين المواد التي لا يمكن تسخينها على اللهب مثل المواد القابلة للاشتعال كما تستخدم في التجارب التي تحتاج إلى تحكم في درجة الحرارة أي التي تحدد فيها درجة الحرارة اللازم للتسخين ، والشكل رقم (14 . 1. 5) يوضح بعض أنواعها



الشكل (14 . 1. 5)

أجهزة التسخين غير المباشر: تعتبر أجهزة التسخين غير المباشرة من الأجهزة التي لا يمكن الاستغناء عنها في معمل الكيمياء التحليلية الكمية ، فالحمامات المائية والزيتية والرملية تأخذ أشكال متعددة ، وذلك حسب الغرض المعدة له ، والشكل (15 . 1. 5) يوضح بعض أنواعها

الحمامات المائية الخاصة بتسخين الزجاجيات: عبارة عن إناء له غطاء مكون من عدة حلقات معدنية مفصولة عن بعضها بعض ، حتى يسهل تسخين الوعاء المراد تسخينه حسب قطره ، وعادة ما يعمل هذا الحمام بالطاقة الكهربائية ، أما النوع الآخر فهو عبارة عن حوض مائي به أسلاك تسخين كهربائية ومروحة كهربائية لتوزيع الحرارة، ويحتوي على ترمومتر للتحكم في درجة الحرارة ويفضل أن يستعمل فيه ماء مقطر لمنع ترسب الأملاح.

الحمامات الزيتية: شبيها بالحمامات المائية ويستعمل فيها زيت البرافين العديم اللون ، وذلك للحصول على درجات حرارة أعلى من $90^{\circ}C$ ولا تتجاوز $200^{\circ}C$

الحمامات الرملية: فهي عبارة عن أيناء معدنى يوضع به رمل و يستخدم عادة لتسخين المواد القابلة للاشتعال أو للتسخين البطيئ والمركز



الشكل (15 . 1. 5)

8 . أجهزة قياس الأس الهيدروجينى:

مفهوم الأس الهيدروجينى: يعبرعن نشاط وفعالية أيون الهيدروجين في المحاليل المائية ، أي إنه يعبرعن قوة تركيز أيون الهيدروجين أوما يعرف بدرجة حموضة المحلول ويتراوح مدى الأس الهيدروجيني للمحاليل من(1 ـ 14) فمدى pH للمحلول الحمضي من (1-7) ومدى pH للمحلول القاعدي (7-14) والمحلول المتعادل قيمته pH=7 ، ويعد جهاز pH من أهم الأجهزة التي تستخدم بشكل يومي في معمل الكيمياء التحليلية ، وذلك لأن قيم الأس الهيدرجينى لوسط التفاعل أولمحاليل المواد المدروسة مهمة جدا ولها ثأثير مباشر في النتائج المعملية ويعتبر قياس قيمة pH للمحاليل الخاضعة للتحليل هي الخطوة الأولى في عملية التحليل عمليا فحمضية أو قلوية العينة هي التي تحدد الأسلوب اللازم إتباعه عمليًا لتحليل العينة فنجد في بعض الأحيان إن قيمة pH للعينة لاتوافق الأسلوب المتبع في التجربة لذلك يتم تعديلها تبعا لشروط التجربة الشكل (16 . 1. 5)



الشكل (16 . 1. 5)

1. 6. 1. تعريف الأحماض والقواعد وفق نظرية ارهينوس ، لويس ، برونشتد ولورى:

. تعريف ارهينوس Arrhenius defintition

عرف الحمض من قبل اريهينوس بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم H_3O^+

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^{-1} + H_3O^{+}$$

وعرفت القاعدة من قبل اريهينوس بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^-

$$NaOH \longrightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

. تعريف برونشتد ولورى Bronted – Lowry definition

كما رأى كل من برونتشد ولورى كل على انفراد تعريف الحمض بالمادة (جزئ أو ايون) التي تستقبل البروتونات.

$$HA \longrightarrow H^{+} + A^{-}$$

حمض بروتون قاعدة مقابلة

$$B + H^{+} \longrightarrow BH^{+}$$

قاعدة بروتون حمض مقابل

ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالأتي :

$$HA + B \longrightarrow BH^{+} + A^{-}$$

حمض قاعدة حمض قاعدة

. تعريف لويس Lewis definition

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرف الحمض بأنه أي مادة لديها الميل لكسب زوج من الالكترونات ، أما القاعدة فهي أي مادة لديها الرغبة في أعطاء زوج من الالكترونات مثال ذلك الأمونيا

$$H_3N : + BF_3 \longrightarrow H_3N^{+} + BF_3$$

قاعدة حمض

1. 6. 2. ثابت التأين أوالتفكك للأحماض والقواعد وثابت تأين الماء:

1. ثابت تأين الحمض

ويرمز لـه بـالرمز K_a بالنسبة للأحماض أحادية القاعدية أي الحمض الذي يحتوى على بروتون واحد (ذرة هيدرجين واحدة) ويتأين جزئي الحمض وفقا للمعادلة الاتية في خطوة واحدة

$$HA \longrightarrow H^{+} + A^{-}$$

ثابت التأين يعطى بالعلاقة التالية:

$$\therefore\ Ka = \frac{\left[A^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{[AH]}$$

أما بالنسبة للأحماض ثنائية القاعدية (H_2A) فتتأين على خطوتين وفقا للمعادلات التالية

$$1 \ldots\ldots\ldots\ldots H_2A \longrightarrow HA^{-} + H^{+}$$

$$2 \ldots\ldots\ldots HA^{-} \longrightarrow H^{+} + A^{-}$$

ومن المعادلات (1,2) نجد أن للحمض تنائي القاعدية ثابتى تأين (Ka_1 & Ka_2)ثابت تأين الخطوة الأولى وثابت تأين الخطوة الثانية

$$Ka_1 = \frac{\left[AH^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[H_2A\right]}$$

$$Ka_2 = \frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-2}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$$

وثابت التأين للحمض الثنائي القاعدية هو حاصل ضرب ثابت تأين الخطوة الاولي في ثابت تأين الخطوةالثانية

$$Ka = Ka_1 \times Ka_2$$

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{\left[HA^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[H_2A\right]} \times \frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-2}\right]}{\left[HA^{-}\right]}$$

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{\left[H^{+}\right]^2\left[A^{-2}\right]}{\left[H_2A\right]}$$

وعند كتابة معادلة ثأين الحمض ثنائي القاعدية في خطوة واحدة

$$H_2A \longrightarrow 2H^{+} + A^{-2}$$

فأن ثابت الثأين ثمثلة المعادلة التالية:

$$Ka = \frac{\left[H^{+}\right]^2\left[A^{-2}\right]}{\left[H_2A\right]}$$

وهى نفس ثابت تأين حاصل ضرب $(Ka_1 \times Ka_2)$ .... $\therefore Ka = Ka_1 \times Ka_2$

ومن أمثلة الأحماض ثنائية القاعدية($H_2SO_4 \& H_2CO_3$)

أما بالنسبة للأحماض ثلاثية القاعدية فتتأين على ثلاث خطوات كما توضح المعادلات التالية

$$1 - .....H_3A \longrightarrow H^+ + H_2A^-$$

$$2 - ......H_2A^- \longrightarrow H^+ + HA^-$$

$$3 - ....HA^- \longrightarrow H^+ + A^-$$

وعليه نجد أن كل خطوة من هذه الخطوات له ثابت تأين حاصل به وثابت تأين الحمض الكامل أو الكلى هو حاصل ضرب ثابت تأين الخطوة الأولى في الخطوة الثانية في الخطوة الثالثة

$$Ka = Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3$$

ومن أمثلة الأحماض ثلاثية القاعدية حمض الفوسفوريك H_3PO_4

2 . ثابت التأين للقواعد

ثابت التأين للقاعدة يرمز له بالرمز (Kb) وتتأين القاعدة (BOH) وفق المعادلة التالية بالنسبة للقواعد التي تحتوى على ايون هيدركسيد واحد

$$BOH \longrightarrow B^+ + OH^-$$

ويعبرعن ثابت التأين للقاعدة بالعلاقة التالية:

$$Kb = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

ومن أمثلة هذه القواعد $NH_4OH, KOH, LiOH, NaOH$

3 . ثابث تأين الماء

يتصرف الماء كحمض أو كقاعدة طبقاً لنوع المذاب المتواجد معه في المحلول لذلك يسمى الماء مادة (إمفوترية)، وتتأين المذيبات الأمفوترية مثل الماء تأيناً ذاتياً حيث تعمل بعض جزيئات الماء كحمض و الجزيئات الاخرى كقاعدة وينتج أيون $(OH^- \& H_3O^+)$ والمعادلة التالية توضح ذلك

$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

ويمكن كتابة ثابت الاتزان لهذة المعادلة كالاتي:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]}$$

وحيث أن تركيز الماء في المحاليل المائية كبير جداً لذلك يبقي التركيز ثابتاً دون تغير في المحلول

$$\therefore K[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

وحيث أن المقدار $K[H_2O]^2$ ثابت ويطلق عليه ثابت تأين الماء ويرمز له بالرمز (Kw)

$$\therefore Kw = [H_3O^+][OH^-]$$

ولقد أثبت علمياً أن قيمة (Kw) تساوى 1×10^{-14} عند درجة حرارة $25C^\circ$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1\times10^{-14}$$

1. 6. 3. العلاقة بين ثابت تأين الحمض وثابت تأين القاعدة (Kb & Ka)

لوا فترضنا أن الحمض HA يتأين وفق للمعادلة التالية

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$

فان ثابت التأين هو

$$1 \ldots\ldots\ldots Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

وحيث أن (A^-) قاعدة تتفاعل مع الماء (H_2O) الذى بدوره يتفاعل كما لوكان حمض على النحوالتالي

$$A^- + H_2O \longrightarrow HA + OH^-$$

وثابت التأين لهذا التفاعل

$$2 \ldots\ldots\ldots K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

ونظر اً لثبات تركيز الماء فان المعادلة (2) تصبح

$$3 \ldots\ldots\ldots Kb = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

وبضرب المعادلة3× المعادلة1 ينتج الأتي

$$Ka\times Kb = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}\times\frac{[HA][OH^-]}{A^-}$$

$$Ka\times Kb = [H^+][OH^-] = Kw$$

Kw تمثل ثابت تأين الماء وهو ثابت يساوى 10^{-14}

$$\therefore Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\because pKw = pKa + pKb = 14$$

$$\therefore pH + pOH = 14$$

1. 6. 4. حساب الرقم الهيدروجيني(pH) لمحاليل الأحماض والقواعد:

أولاً . **الحمض القوي:**

بما أن الأحماض القوية تتأين تأيناً تاماً لذلك فأن هذه الأحماض في المحاليل المخففة ($\geq$ 0.1M) أو ($\geq$ 0.1N) يمكن اعتبار تركيزها تركيز أيون الهيدروجين $\left[H^+\right]$، بذلك يمكن حساب قيمة (pH) لهذه الاحماض على النحو التالي:

$$pH = -\log\left[H^+\right]$$

ثانياً . **القاعدة القوية:**

ما ينطبق على الحمض القوى ينطبق على القاعدة القوية حيث يعبر عن تركيز القاعدة بتركيز أيون الهيدروكسيد $\left[OH^-\right]$ للقواعد التي تحتوي على أيون $\left[OH^-\right]$، بذلك يمكن حساب قيمة (pOH) على النحو التالي:

$$pOH = -\log\left[OH^-\right]$$

ومنها يمكن حساب قيمة (pH) كالآتي:

$$\because\ pH + pOH = 14$$

$$\therefore\ pH = 14 - pOH$$

ثالثاً . **الحمض الضعيف:**

وهو حمض غير تام التأين مثل معظم الأحماض العضوية فأن عيارية الحمض تزيد عن تركيز أيون الهيدروجين $\left[H^+\right]$ويتم حساب قيمة (pH) لهذه الأحماض كالآتي:

$$pH = -\frac{1}{2}\log\left(Ka \times Ca\right)$$

حيث Ka ثابت تأين الحمض الضعيف Ca تركيز الحمض الضعيف

رابعاً . **القاعدة الضعيفة:**

هي قاعدة غيرتامة التأين وبذلك نجد أن تركيزها يزيد كثيرا عن تركيز أيون الهيدروكسيد $\left[OH^-\right]$ ويتم حساب قيمة (pH) لهذه القواعد كالآتي:

$$\because\ pOH = -\frac{1}{2}\log\left(Kb \times Cb\right)$$

$$\therefore\ pH = 14 - \left[-\frac{1}{2}\log(Kb \times Cb)\right]$$

حيث Kb ثابت تأين القاعدة الضعيفة

Cb تركيز القاعدة الضعيفة

خامساً . **المحاليل المنظمة**

تعريف المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغير في قيمة (pH) عند إضافة حمض ضعيف أو قاعدة له ويتكون المحلول المنظم من حمض ضعيف وملحه مثل حمض الخليك وخلات الصوديوم ، أو قاعدة ضعيفة وملحها مثل هيدروكسيد الأمونيوم ، وكلوريد الامونيوم ويتم حساب قيمة (pH) للمحلول المنظم الحمضي والقاعدى كالآتي:

$$pH = -\log Ka + \log \frac{[salt]}{[acid]} \qquad \because\ pOH = -\log Ka + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$\therefore\ pH = 14 - pOH$$

1. 6. 5. أمثلة محلولة:

مثال1. احسب قيمة (pH) لمحلول هيدركسيد البوتاسيوم تركيزه 0.05 عياري

الحل

$$\left[OH^{-}\right] = 0.05N$$

$$\therefore pOH = -\log(0.05) = 1.30$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 1.30 = 12.7$$

مثال2. احسب قيمة (pH) لمحلول حمض الخليك CH_3COOH تركيزه (0.1N) إذا علمت أن ثابت التأين للحمض يساوى 1.8×10^{-5}

الحل

$$pH = -\frac{1}{2}\log(Ka \times Ca)$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log\left(1.8\times10^{-5}\times0.1\right)$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log\left(1.8\times10^{-6}\right) = 2.875$$

مثال3. احسب تركيز أيونات الهيدروكسيد لمحلول قيمة (pH) له تساوى 4.8

الحل

$$\because\ pH = -\log\left[H^{+}\right]$$

$$\therefore\ 4.8 = -\log\left[H^{+}\right]$$

$$-4.8 = \log\left[H^{+}\right]$$

$$\therefore \left[H^{+}\right] = \text{anti}\log(-4.8) = 1.5848 \times 10^{-5} mol/L$$

$$\because 1.5848 \times 10^{-5} \times \left[OH^{-}\right] = 10^{-14}$$

$$\therefore \left[OH^{-}\right] = \frac{10^{-14}}{1.5848 \times 10^{-5}} = 6.309 \times 10^{-9} mol/L$$

مثال4. أضيفت 250مل من محلول حمض الهيدروكلوريك 0.1N الى150مل من محلول هيدركسيد الصوديوم 0.5N فما هي طبيعة المحلول الناتج وماهي عيارية الحامض أو القاعدة الفائضة ومن ذلك احسب قيمة(pH) للمحلول الناتج

الحل

نحسب أولا عدد مللي مكافئات الحمض والقاعدة

عدد مللى مكافئات الحمض= العيارية ×الحجم بالمل

$0.1 \times 250 = 25$ مللي مكافئ

عدد مللي مكافئات القاعدة= العيارية ×الحجم بالمل

$0.5 \times 150 = 75$ مللي مكافئ

حسب نتائج المتحصل عليها نجد أن عدد مللي مكافئات القاعدة أكبر من عدد مللي مكافئات الحمض لذلك فالمحلول الناتج قلوي التأثير

حساب عيارية المحلول النهائي (المحلول القاعدي الفائض)

عدد مللي مكافئات القاعدية الفائضة=عدد مللي مكافئات القاعدة(سالب)عدد مللي مكافئات الحمض

عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة =75−25=50 مللي مكافئات

عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة = حجم المحلول الكلى ×العيارية الجديدة(عيارية الفائضة)

عيارية الفائض = عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة / الحجم الكلي للمحلول

$$\because N = \frac{50meq}{(150 + 250)ml}$$

$$\therefore N = \frac{50meq}{400ml} = 0.125meq/ml$$

$$N = 0.125meq/ml = 0.125eq/L$$

حسب قيمة (pH)للمحلول:

$$\because pOH = -\log\left[OH^{-}\right]$$

$$\therefore pOH = -\log(0.125) = 0.9030$$

$$\because pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - pOH$$

بما أن المحلول قاعدي فإن

$$\therefore pH = 14 - 0.9030 = 13.097$$

مثال5. احسب الـ (pH) لمحلول CH_3COOH الذي تركيزه 0.1M وثابت التفكك لحمض الخليك يساوى 1.8×10^{-5}

الحل

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H^+$$

تركيز الملح عند الذوبان = 0.1M

$$CH_3COO^{-1} + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + OH^{-1}$$

التركيز عند الاتزان....... (0.1–x)..........................(x)..........(x)

وبالتعويض عن التركيز المشار لها في معادلة ثابت التميؤ للملح ينتج الأتي:

$$Kh = \frac{Kw}{Ka} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

ثابت تأين الملح

$$Kh = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = \frac{X\times X}{0.1-X}$$

ولتبسيط الحل رياضيا يتم اهمال قيمة (X) في المقام لأن قيمة (X) صغيرة جدا

$$Kh = \frac{10^{14}}{1.8\times10^{-5}} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$X^2 = (5.6\times10^{-9})(0.1) = 5.6\times10^{-10}$$

$$X = \sqrt{5.6\times10^{-10}} = (5.6\times10^{-10})^{\frac{1}{2}}$$

$$X = 2.3664\times10^{-5}\, mol/l$$

حيث (X) تمثل تركيز أيونات الهيدروكسيد السالبة في المحلول المائي للملح

حساب (pH) للوسط يتم كالآتي:

$$\because Kw = [H_3^+O][OH^-]$$

$$\therefore [H_3O^+] = \frac{Kw}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2.3664\times10^{-5}} = 4.225\times10^{-9}$$

$$\therefore pH = -\log[H_3^+O] = -\log(4.225\times10^{-9})$$

$$\therefore pH = 8.37$$

أسئلة علي الباب الاول

س1 . عرف الكيمياء التحليلية ثم عدد فروعها ؟

س2 . ماهي تحوطات الإمان والسلامة داخل المعمل ؟

س3 . اذكر أهمية كل من محاليل الموادالتالية

محلول بيكربونات الصوديوم المشبع.

محلول حمض اليوريك.

محلول ثاني كرومات البوتاسيوم.

س4 . تكلم عن الأدوات وألاجهزة التالية

الدوارق القياسية . المخابرالمدرجة . السحاحات . المجففات

. الماصات . أجهزة التسخين . جهاز pHميتر

س5 . تكلم عن الرقم الهيدروجيني pH لمحاليل الأحماض والقواعد الضعيفة ؟

س6 . وضح العلاقة بين Ka & Kb

س7 . احسب قيمةpH لمحلول حمض الهيدروكلوريك تراكيز ه

1 . $0.05M$ 2 . $1.3\times10^{-5}M$

س8 . احسب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول له قيمة pH = 4.8

س9. عرف المحلول المنظم ثم وضح كيف يتم حساب pH للمحاليل المنظم ثم وضح أي المحاليل الآتيةيعتبر محلولاً منظمًا ولماذا؟

ا . $NH_4Cl + CH_3COOH$ ب . $CH_3COONa + CH_3COOH$

ج . $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ د . $NH_4Cl + NH_3$

هـ $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$

س10 . وضحلى ماتشيرا إليه الرموزالتالية

$[H^+]$, pH, Kw, pKa, pKw, pKb,

س11 . احسب قيمة pH لمحلول 36% (بالوزن) لحمض الهيدروكلوريك إذا علمت أن كثافة الحمض 1.20جم/مللى لتر.

س12 . احسب قيمةpH لمحلول10%(بالوزن) من NaOH 1.40 جم/مللى لتر

الباب الثانـي

التحليل الكمي الحجمي

التحليل الكمي الحجمي Volumetric analysis

2 .1 .1.التحليل الكمي الحجمي

يعتبر التحليل الكمي الحجميهو أحد الطرق المفيدة في الكيمياء التحليلية الكمية حيث أنه طريقة سريعة وذات دقة عالية وسهلة التطبيق ، ويُعرف التحليل الكمى الحجمى بأنه طريقة من طرق الكيمياء التحليلية الكمية التىعن طر يقهليتم تقدير كمية العناصر أوالجذورالحامضية والقاعدية أوالمركبات الموجودة في محلول عينة ما وذلك عن طريق تقدير أوحساب تركيزهذه العناصروألجذور أوالمركبات تقديراً كميًا أوحساب نسبتها المئوية في العينة ، ويستعمل في هذة الحالة طرق مباشروغير مباشرة ويعبرعن هذة الكمية بوحدات مختلفة منها(مكافئ/لتر، مول/لتر، جم/لتر، ميكروجرام/مللي ، والنسبة المئوية)

2. 2.1. العمليات الحسابية في التحليل الكمي الحجمي:

. طرق التعبير عن التركيز:

تعتمد طرق التعبير عن التركيز علي وحدات فيزيائية (كالجرام ومشتقاته أوالمللي لترومشتقاته)و علي وحدات كيميائية (كالمول ومشتقاته أو المكافئ ومشتقاته) ، لذا يمكن التعبيرعن التركيز في التحليل الكمي الحجمي بالعديد من الوحدات مثل العيارية ، المولارية،التركيز بالجرام لكل لتر والجزء في المليون (مللي جرام لكل لتر) والجزء في البليون(ميكروجرام لكل مللي) والنسبة المئوية ، ويمكن أن نعتبر هذه الوحداته هي الوحدات الأساسية في التحليل الكمي الحجمي التي يعبر بها عن التراكيز في حسابات التحليل الكمي الحجمي أي حساب كمية المواد في العينة المدروسة

1. **العيارية** Normality

ويرمز لها بالرمز N ووحدتها (مكافئ/لتر، ملليمكافئ/مللتر) وهي عدد المكافئات الجرامية من المادة المذابة في واحد لتر من المحلول، وتستخدم العلاقة التالية لحساب عيارية محلول أى مادة كيميائية أذا علمت حجم المذيب ووزن المذاب (وزن المادة)

$$N = \frac{wt_g}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V_{ml}} = eq/L$$

حيث:

Wt وزن المذاب أو (وزن المادة المذابة)

Eq.Wt الوزن المكافئ للمذاب (الوزن المكافئ للمادة المذابة)

V حجم المحلول

اما بالنسبة للعلاقة التالية فتستخدم لحساب عيارية المحاليل المركزة (محاليل الاحماض والقواعدالمركزة)

$$N = \frac{d \times \% \times 1000}{100 \times Eq.Wt} = eq/L$$

حيث:

% النسبة المئوية

d الكثافة (Density)

Eq.Wt الوزن المكافئ للحمض اوالقاعدة المركزة

ويمكن تبسيط العلاقة السابقة لتصبح كالاتي:

$$N = \frac{d \times \%}{Eq.Wt} \times 10 = eq / L$$

عدد المكافئات= الوزن(جم) / الوزن المكافئ(جم/مكافئ)

عدد المكافئات=العيارية (مكافئ/لتر) × الحجم (لتر)

التركيز العيارى= عدد المكافئات(مكافئ) / الحجم(لتر)

الوزن بالجرام=عدد المكافئات(مكافئ) × الوزن المكافئ(جم/مكافئ)

الوزن بالجرام=العيارية(مكافئ/لتر) × الحجم (لتر) × الوزن المكافئ(جم/مكافئ)

$$\therefore Wt_g = V_L \times N_{(eq/L)} \times Eq.Wt_{(g/eq)}$$

أن ميزة التعبير عن التركيز بوحدة العيارية والكميات بالمكافئات هو إمكانية تفاعل مكافئ واحد من المادة A مع مكافئ واحد من المادة B تحت اى ضروف ، فمثلاً عند تفاعل (NaOH) مع (HCl) نجد إن 1مكافئ (NaOH) سوف تتفاعل مع1مكافئ من(HCl) أي يتم التفاعل بنسبة (مكافئ:مكافئ)،فعند أستخدام التراكيز العيارية في الحسابات الحجمية الكمية لتقديركمية المواد المحللة ، فإن التفاعل يتم بنسبة مكافئ واحد من المادة A مع مكافئ واحد من المادة B اوثمان مكافئات من المادة A مع ثمان مكافئات من المادة B وهكذا، لذلك فإن التفاعل سيتضمن دائماً عدداً متساوياً من المكافئات حتى في حالة وجود أحد المواد المتفاعلة بكمية زائدةعن المادة آلاخرى

$$A + B \longrightarrow C + D$$

وعليه نجد دائماً عند استخدام التركيز العياري أن:

عدد مكافئات المادة A =عدد مكافئات المادة B

إذاً نجد إن حجم A(لتر)×عيارية A = حجم B(لتر)×عيارية B

$$N_A \times V_{A\,(L)} = N_B \times V_{B\,(L)}$$

وذلك عند نقطة التكافؤ وبطريقة أخرى يمكن كتابة ما يلي:

عدد ملليمكافئات المادة A = عدد ملليمكافئات المادة B

إذاً حجم A(مل)×عيارية A = حجم B(مل)×عيارية B

$$N_A \times V_{A\,(mL)} = V_{B(mL)} \times N_B$$

ويمكن حساب عدد ملليمكافئات(A أوB) وذلك عند معرفة التفاعل الحادث بين A وB بالضبط

عدد ملليمكافئات A = وزن المادة**A**(ملجم) / الوزن مللمكافئ(ملجم/مللمكافئ)

عدد المليمكافئات=العيارية(مللمكافئ/مل) × الحجم (مل)

$$mequiv = N_{(meq/mL)} \times V_{(mL)}$$

الوزن بالملجرام=عدد المليمكافئات × الوزن المكافئ (ملجم/مللمكافئ)

إذاً الوزن بالملجرام=الحجم (مل) × العيارية (مللمكافئ/مل) × الوزن المكافئ (ملجم/مللمكافئ)

$$\therefore Wt_{(mg)} = V_{ml} \times N_{meq/ml} \times Eq.Wt_{mg/meq}$$

ويمكن من المعادلة التالية حساب وزن المادة A بالملجرام أو المادة B بالملجرام

$$\frac{\text{وزن المادة } \mathbf{A} (\text{ملجم})}{\text{لوزن المكافئ للمادة } \mathbf{A} (\text{ملجم/مللمكافئ})} = \text{حجم } \mathbf{B}_{(\text{مل})} \times \text{عيارية } \mathbf{B}$$

$$\frac{Wt_{(A)(mg)}}{Eq.Wt_{(A)(mg/meq)}} = V_{B(ml)} \times N_{B(meq/L)}$$

ويتم حساب النسبة المئوية للمادة A في العينة بعد إجراء خطوات التحليل المناسبة كالأتي

$$100 \times \frac{\text{حجم}\mathbf{B}(\text{مل}) \times \text{عيارية}\mathbf{B}(\text{مللمكافئ/مل}) \times \text{الوزن المللمكافئ}(\text{ملجم/مللمكافئ})}{\text{وزن العينة}(\text{ملجم})} = \mathbf{A\ \%}$$

$$\% A = \frac{VB_{(ml)} \times NB_{(meq/ml)} \times Eq.Wt_{(mg/meq)}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

2 . **المولارية** Molarity

ويرمز للمولارية بالرمز M ووحدتها (مول/لتر، ملليمول/مللتر)و هي عدد مولات المادة المذابة في 1 لتر من المحلول.

وعند استخدام المولارية كوحدة يعبر بها عن التركيز في الكيمياء التحليلية يتم أستخدام تعبيرات مبنية على المولات والمحاليل الجزيئية والخطوة الأولى عند استخدام التركيز المولاري في الحسابات الكمية الحجمية هي وزن معادلات التفاعل لمعرفة عدد مولات المواد المتفاعلة (النسبة المولية للمواد المتفاعلة) وهذا الآن هناك العديد من التفاعل لا تحدث على أساس العلاقة (1:1) ، لذلك سوف نجد اختلاف في حسابات التفاعلات التي تحدث على هذا الأساس من التفاعلات الأخرى التي تمثلها المعادلة الآتية

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

وهذه المعادلة توضح نسبة مولات المواد المتفاعلة وهذه النسب المولية أساس في عملية الحسابات عند استخدام التركيز المولاري في التقدير الكمي الحجمي، ومن المعادلة السابقة يمكن الحصول على علاقات أخرى لحساب كميات أخرى

عدد المولات=المولارية(مول/لتر) × الحجم(لتر)

$$\frac{\text{الوزن}(\text{جم})}{\text{الوزن الجزيئي}(\text{جم/مول})} = \textbf{عدد المولات}$$

الوزن بالجرام= عدد المولات(مول) × الوزن الجزئي للمادة(جم/مول)

الوزن بالجرام= المولارية (مول/لتر) × الحجم (لتر) × الوزن الجزئي (جم/مول)

$$Wt_{(g)} = M_{(mol/L)} \times V_{(L)} \times Mol.Wt_{(g/mol)}$$

والمعادلات السابقة تنطبق على التفاعلات البسيطة التي تحدث بنسبة (1:1)، ويمكن تعميم صيغة للحسابات التي تنطبق على جميع التفاعلات تبعاً للتفاعل الموزون الآتي:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

حيث: A المادة المجهولة (المراد تحليلها) B المادة القياسية

C،D النواتج

$$\text{النسبة المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المادة المجهولة}}{\text{عدد لمولات المادة القياسية}}$$

$$\textbf{عدد مولات المادة A} = \textbf{عدد مولات المادة B} \times \frac{\text{عدد مولات المادة A}}{\text{عدد مولات المادة B}}$$

$$\textbf{عدد المولات المادة A} = \textbf{مولارية المادة B} \times \textbf{حجم المادة B} \times \frac{\text{عدد مولات المادة A}}{\text{عدد مولات المادة B}}$$

مع مراعاة الواحدات (مول/ لتر) & (مللمول/ لتر)

$$\textbf{عدد الملي مولات} = \frac{\text{الوزن (ملجم)}}{\text{الوزن الجزيئ (ملجم /مللمول)}}$$

$$\textbf{التركيز المولاري} = \frac{\text{عدد المولات (مول)}}{\text{الحجم (لتر)}}$$

$$\textbf{التركيز المولاري} = \frac{\text{عدد المللمولات (مللمول)}}{\text{الحجم (مل)}}$$

$$\textbf{المولاية} = \frac{\text{الوزن (جم)}}{\text{الوزن الجزيئ (جم/مول)}} \times \frac{1000}{\text{الحجم (مل)}}$$

$$\therefore\ M = \frac{Wt_{(g)}}{Mol.Wt_{(g/mol)}} \times \frac{1000}{V_{(ml)}} = mol/L$$

تستخدم هذة العلاقة لحساب مولارية محلول أى مادة كيميائية اذا علمت وزن المذاب (وزن المادة في حجم معلوم(حجم المذيب)

$$M = \frac{d \times \% \times 1000}{MOL.Wt \times 100} = mol/L$$

حيث: d الكثافة (Density) Mol.Wt الوزن الجزئي (جم/مول)

% النسبة المئوية

وهذا القانون يستخدم لحساب مولارية محاليل الأحماض والقواعد المركزة

ويمكن تبسيط هذه العلاقة كالاتي:

$$M = \frac{d \times \%}{MOL.Wt} \times 10 = mol/L$$

وزن المادةA(جم)=مولارية B (مول/لتر) × حجم B(لتر) × $\frac{\text{عدد مولات المادةA}}{\text{عدد مولات المادةB}}$ × الوزن الجزيئ A (مول/لتر)

يمكن تقدير أو حساب النسبة المئوية للمادة المجهولة (المحللة) كالآتي:

$$A\% = \frac{\text{مولارية B (مول/لتر)} \times \text{حجم B (لتر)} \times \text{عدد مولات A} / \text{عدد مولات B} \times \text{الوزن الجزيئ A}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\%A = \frac{M_B \times V_B \times \frac{a}{b} \times Mol.Wt_A}{Wt_{(sample)}}$$

حيث a,b تمثل عدد مولات المادة A و المادة B

3 . **التعبيرعن التركيز بوحدة** (جم/ لتر & ملجم/لتر)

التركيز بالجرام/لتر=المولارية (مول/لتر) × الوزن الجزئي (جم/مول)

$$C_{(g/L)} = M_{(mol/L)} \times MOL.Wt_{(g/mol)}$$

$$C_{(mg/L)} = M_{(mmol/ml)} \times MOL.Wt_{(mg/mmol)} = ppm$$

$$C_{(mg/L)} = M_{(mol/L)} \times MOL.Wt_{(g/mol)} \times 1000 = ppm$$

$$C_{(g/100ml)} = \frac{M \times MOL.Wt}{10} = g/100ml$$

$$C_{(mg/1ml)} = \frac{M \times MOL.Wt \times 1000}{1000} = mg/1ml$$

$$C_{(mg/5ml)} = \frac{M \times Mol.Wt \times 1000}{200} = mg/5ml$$

$$C_{(mg/5\times10^{-4}ml)} = \frac{M \times Mol.Wt \times 1000}{2000} = mg/0.5ml$$

$$C_{(\mu g/250ml)} \frac{M \times Mol.Wt \times 10^6}{4} = \mu g/0.25L$$

ويعبرالتركيز بالجرام/لترعن قوة المحلول ويمكن حساب قوة المحلول ايضاًعند أستخدام التركيز العياري إو المولاري في عملية الحسابات كالآتي:

التركيز بالجرام/ لتر=العيارية(مكافئ/لتر) × الوزن المكافئ(جم/مكافئ)

مثال1. بعد إجراء عملية معايرة لمحلول حمض الكبريتك المجهول بواسطة محلول قياسي من كربونات الصوديوم حتي الوصول الى نقطة التكافؤ بأستخدام دليل المثيل البرتقالي وبعد حساب مولارية الحمض وجد إنها تساوى 1مكافئ/لترا حسب الآتي:

1 . التركيز بالميكرومول/5 مل 2 . التركيز بالميكروجرام/ $\frac{1000}{1000}$مل

3 . التركيز بالمللى جرام/2000 مل

الحل

التركيز المعطى يساوي (1N)يتم تحويل العيارية ألي مولارية من خلال العلاقة التالية

$$\because M = \frac{N}{n} \qquad \therefore M = \frac{1}{2} = 0.5 mol/L$$

التركيز بالميكر مول/5مل

$$C\mu_{mol/5ml} = \frac{M \times 10^6}{200}$$

$$C\mu_{mol/5ml} = \frac{0.5 \times 10^6}{200} = 2500\mu_{mol/5ml}$$

التركيز بالميكروجرام/ $\frac{1000}{1000}$مل

$$C\mu g / \frac{1000}{1000} ml = \frac{M \times MolWt \times 10^6}{1000}$$

$$C\mu g / \frac{1000}{1000} ml = \frac{0.5 \times 98 \times 10^6}{1000} = 49000\mu g / 1ml$$

التركيز بالمللجرام/2000مل

$$Cmg / 2000ml = M \times MOL.Wt \times 1000 \times 2$$

$$Cmg / 2000ml = 0.5 \times 98 \times 1000 \times 2 = 98000mg / 2L$$

4 . النسبة المئوية

تستخدم النسبة المئوية بشكل في التعبير عن تراكيز المحاليل في التحليل الكمي الحجمي وخاصة في التحليل الكمي الوزني وهي من الوحدات الأساسية مثل العيارية والمولارية وتنقسم النسبة المئوية إلي:

1 . النسبة المئوية الوزنية $\% = \frac{Wt}{Wt} \times 100$

2 . النسبة المئوية الحجمية $\% = \frac{V}{V} \times 100$

3 . النسبة المئوية الوزنية الحجمية $\% = \frac{Wt}{V} \times 100$

1 . النسبة المئوية الوزنية

وتعرف بأنها النسبة بين وزن المادة المذابة بالجرام إلي وزن المحلول بالجرام في 100 مل.

$$\% = \frac{Wt_g\,(substance)}{Wt_g\,(solution)} \times 100$$

مثال1. إحسب النسبة المئوية لمحلول وزنه 100 جم ويحتوى على15 جم من مادة كبريتات الصوديوم Na_2So_4

$$\% = \frac{Wt_g}{V_{(g)}} \times 100 = \frac{15}{100} \times 100 = 15\%$$

مثال2. احسب النسبة المئوية لمحلول حضر بإذابة 15جم من نترات الفضة في ماء خالي من الايونات حجمه 100 مل علما بان كثافة الماء هي1 حجم/سم^3

الحل

الحجم(مل)= $\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الكثافة}}$

$$V_{(ml)} = \frac{Wt_g}{d}$$

$$\therefore Wt_g = V \times d$$

∴وزن المذيب= 100 × 1= 100جم

وزن المحلول بالكامل = وزن المديب +وزن المذاب (المادة المذابة)

وزن المحلول بالكامل = 100 + 15= 115جم

$$\therefore \% = \frac{15}{115} \times 100 = 13.04\%$$

2 . النسبة المئوية الحجمية

وتعرف بأنها النسبة بين حجم المذاب الي حجم المحلول (حجم المديب) في 100

$$\% = \frac{solute.volume}{solvent.volume} \times 100$$

مثال 1. تمت اضافة 10 جم من محلول مادة عضوية كثافته 1.5 حجم/سم^3 الي 90 جم من الماء المقطر فاصبحت كثافة المحلول 1.10 حجم/سم^3 احسب النسبة المئوية الوزنية والحجمية

الحل

وزن المحلول=وزن المادة المذابة +وزن المذيب= 90 + 10= 100 جم

$$\% = \frac{Wt}{wt} \times 100$$

$$\therefore \% = \frac{10}{100} \times 100 = 10\%$$

حجم المحلول= $\frac{\text{وزن المحلول}}{\text{كثافة المحلول}}$

$$\therefore Vml = \frac{10}{1.1} = 91.90ml$$

حجم المادة العضوية= $\frac{\text{وزن المادة العضوية}}{\text{كثافة المادة العضوية}}$

$$\therefore Vml = \frac{10}{1.5} = 6.67ml$$

النسبة المئوية الحجمية = × $\frac{\text{حجم المادة العضوية}}{\text{حجم المحلول}}$100

$$\therefore \% = \frac{6.67}{91.90} \times 100 = 7.3\%$$

3 . النسبة المئوية الوزنية الحجمية

وهي النسبة بين وزن المادة المذابة بالجرام الي حجم المحلول بالمل في 100

$$\% = \frac{Wt_g\,(substance)}{V_{ml}\,(solution)}$$

مثال 1. محلول من ملح كلوريد الصوديوم تركيزه (0.85%) أحسب عدد جرامات كلوريد الصوديوم في 500مل.

$$Wt_{(g)} = \frac{0.85}{100} \times 500 = 4.25g$$

مثال2. اذا كانت النسية المئوية $\frac{Wt}{V}$ لمحلول سكر الجلوكوز يساوي (5%) فما هو وزن السكر المذاب في واحد لتر بوحدة الملجرام

وزن السكر=النسبة المئوية للسكر ×حجم المديب

$$Wt_{(g)} = \frac{5}{100} \times 1000 = 50g$$

$$50 \times 1000 = 50000mg$$

. بعض الامثلة المحلولة علي حسابات النسبة المئوية:

مثال1. إحسب عدد ملجرامات كلوريد البوتاسيوم في 500مل من المحلول اذاعلمت ان النسبة الوزنية الحجمية هي (0.859%)

الحل

عدد ملجرامات KCl = % ×الحجم(مل) ×1000

$$\therefore Wt_{mg} = \frac{0.85}{100} \times 500 \times 1000 = 4295mg$$

مثال2. إحسب مولارية محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 20% $(\frac{Wt}{V})$ في حجم 250مل ماء مقطر

الحل

النسبة المئوية= $\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الحجم بالمل}}$ × **100**

الوزن بالجرام= $\frac{\text{النسبة المئوية}}{100}$ × **الحجم بالمل**

$$\therefore Wt_g = \frac{20}{100} \times 250 = 5g$$

$$\therefore M = \frac{Wt}{Mol.Wt} \times \frac{100}{V_{ml}} = \frac{5}{106} \times \frac{1000}{250} = 0.188 mol/250ml$$

مثال3. إحسب التركيز بالملي مول لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 15% $\frac{Wt}{V}$ في حجم مقداره 250 مل ماء مقطر؟

الحل:

$$\because Wt_g = \% \times V_{ml}$$

$$Wt_g = \frac{15}{100} \times 250 = 37.5g$$

$$M = \frac{Wt}{Mol.wt} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

$$M = \frac{37.5}{40} \times \frac{1000}{250} = 3.75 mol/25ml$$

$$M_{(mmol/250ml)} = 3.75 \times 1000 = 3750 mmol/250ml$$

2. 2. 1. الاوزان المكافئة والاوزان الجزيئية للمواد الكيميائية:

ونظراً لأهمية التركيز العياري والمولاري في التحليل الكمي الحجمي كوحدات يعبر بها عن التركيز في العمليات الحسابات فلابد من دراسة و فهم الوزن المكافئ والوزن الجزئي للمواد الكيميائية المختلفة،وكيفية حسابهما

. الوزن الجزئي الجرامي للمادة:

ووحدته (جرام/مول& ومشتقاتها) ، ويعرف بأنه مجموع الأوزان الذرية للعناصر المكونة للمادة الكيميائية مع مراعاة عدد ذرات كل عنصر.

مثال. أحسب الوزن الجزئي لكربونات الصوديوم وحمض الفوسفوريك إذا علمت أن الوزن الذري (H=1 و P =31 و O =16 و C =12 و Na =23)

الحل

يتم كتابة الصيغة الكيميائية لكربونات الصوديوم Na_2CO_3

الوزن الجزئي=(3 × 16) + 12 + (2 × 23)=106جم/مول

الصيغة الكيميائية لحمض الفوسفوريك H_3PO_4

الوزن الجزئي= (4 × 16) + 31 + (3 × 1)= 98 جم/مول

وبمعرفة وفهم هذا التعريف البسيط يمكن حساب الوزن الجزئي لأي مادة كيميائية

. الوزن المكافئ الجرامي للمادة:

ووحدته (جرام/مكافئ & مشتقاتها) ويعرف بصورة عامة بأنه وزن المادة الذي يكافئ 8 جم من الأكسجين أو 1.008 جم من الهيدروجين أو 12 جم من الكربون فالوزن المكافئ دائماً يساوي الوزن الجزئي في بعض المواد أو يساوي جزء من الوزن الجزئي في مواد أخرى و هذا الجزء يساوي $\frac{1}{2}$ الوزن الجزئي أو $\frac{1}{3}$ أو $\frac{1}{4}$ أو $\frac{1}{5}$ أو $\frac{1}{6}$ الوزن الجزئي.

أ. الوزن المكافئ الجرامي للأحماض:

$$\text{الوزن المكافئ للحمض} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{عدد الهيدروجين البديل أو المتحرر}}$$

ب . الوزن المكافئ الجرامي للقواعد:

$$\text{الوزن المكافئ للقاعدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئ الجرامي للمادة}}{\text{عدد أيونات الهيدروكسيد المتحرر او البديل}}$$

ج . الوزن المكافئ الجرامي للأملاح الحامضية والقاعدية:

$$\text{الوزن المكافئ للأملاح} = \frac{\text{الوزن الجزيئ الجرامي للملح}}{\text{تكافؤ احد الشقين} \times \text{عدده}}$$

وتكافؤ الشقين تعني الشق الموجبو هو الشق القاعدي ، الشق السالبو هو الشق الحمضي

د . الوزن المكافئ الجرامي للمواد المؤكسدة والمختزلة:

$$\text{الوزن المكافئ الجرامي للمادة المختزلة أو المؤكسدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئ الجرامي للمادة}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة أو المفقودة}}$$

ودائماً في عمليتي الأكسدة والاختزال عدد الإلكترونات المكتسبة يساوي عدد الإلكترونات المفقودة، والجدول (1 . 2. 2) ،(2 . 2. 2) يوضح طريقة حساب الوزن المكافئ لبعض المواد المؤكسدة والمختزلة.

جدول(1 . 2. 2) الوزن المكافئ لبعض المواد المختزلة

المادة المختزلة	ألايون القائم بألاختزال	رقم تأكسد العنصر المؤتأكسد	ناتج الاكسدة	رقم التأكسد الجديد للعنصر	الفرق بين رقمي التأكسد	مجموع التغير في رقمي التأكسد	الوزن المكافئ للمادة المختزلة
$FeSO_4$	Fe^{+2}	2 +	Fe^{+3}	3 +	1	$1 = 1\times1$	$\frac{FeSO_4}{1}$
$H_2C_2O_4$	$C_2O_4^{-2}$	3 +	CO_2	4 +	1	$2 = 2\times1$	$\frac{H_2C_2O_4}{2}$
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	$S_2O_3^{-2}$	2 +	$S_4O_6^{-2}$	2.5 +	0.5	$1 = 2\times0.5$	$\frac{Na_2S_2O_3.5H_2O}{1}$
$SnCl_2$	Sn^{+2}	2 +	Sn^{+4}	4 +	2	$2 = 1\times2$	$\frac{SnCl_2}{2}$

جدول(2 . 2. 2)الوزن المكافئ لبعض المواد المؤكسدة

المادة المؤكسدة	ألايون القائم بألاكسدة	رقم تأكسد العنصر المختزال	ناتج الاختزال	رقم التأكسد الجديد للعنصر	الفرق بين رقمي التأكسد	مجموع التغير في رقمي التأكسد	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$KMnO_4$ وسط حمضي	MnO_4^{-1}	7+	Mn^{+2}	2+	[illegible]	$5=1\times5$	$\frac{KMnO_4}{5}$
$KMnO_4$ وسط قلوي	MnO_4^{-1}	7+	MnO_4^{-2}	6+	1	$1=1\times1$	$\frac{KMnO_4}{1}$
$KMnO_4$ وسط متعادل	MnO_4^{-1}	7+	MnO_2	4+	3	$3=1\times3$	$\frac{KMnO_4}{3}$
$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{-2}$	6+	Cr^{+3}	3+	[illegible]	$6=2\times3$	$\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$
I_2	I^{-1}	صفر	I^{-1}	1−	[illegible]	$2=2\times1$	$\frac{I_2}{2}$
H_2O_2	O^{-}	1−	O^{-2}	2−	1	$2=2\times1$	$\frac{H_2O_2}{2}$
$FeCl_3$	Fe^{+3}	3+	Fe^{+2}	2+	[illegible]	$1=1\times1$	$\frac{FeCl_3}{1}$

هـ . الوزن المكافئ الجرامي للمادة في تفاعلات الترسيب:

$$\textbf{الوزن المكافئ الجرامي للمادة} = \frac{\text{الوزن الجزيئ الجرامي للمادة}}{\text{تكافؤ ألايون المشترك في الترسيب}}$$

و. الوزن المكافئ الجرامي للمادة في تفاعلات تكوين المعقدات:

الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائيا جرام ذري واحد من أيون موجب أحادى التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلاثي التكافؤ....الخ

$$\textbf{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئ الجرامي للمادة}}{\text{تكافؤ ألايون الموجب في المعقد}}$$

. أمثلة على حساب الوزن المكافئ الجرامي لبعض المواد

مثال1. إحسب الوزن المكافئ للمواد الكيميائية الآتية:

حمض الكبريتيك . هيدروكسيد الكالسيوم . برمنجانات البوتاسيوم عندما تتفاعل كعامل مؤكسد في وسط حمضي . ثاني كرومات البوتاسيوم . حمض الإكساليك . كبريتات الحديدوز ؟

الحل

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4 حسب التعريف السابق للأوزان المكافئة نجد أن

الوزن الجزئي لحمض الكبريتيك= 98 جم/مول

و من الصيغة الجزئية نجد أن الحمض يحتوي على عدد 2 هيدروجين

الوزن المكافئ للحمض $H_2SO_4 = \frac{\text{الوزن الجزيء للحمض}}{2}$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{Mol.Wt}}{2} = \frac{98}{2} = 49\text{g/eq}$$

الوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يمكن حساب الوزن المكافئ لهذا المركب على أساس أنه قاعدة أوعلى أساس ملح

الوزن المكافئ= $\frac{\text{الوزن الجزيئ}}{\text{الهيدروكسيد البديل}}$ **&** **الوزن المكافئ**= $\frac{\text{الوزن الجزيئ}}{\text{تكافؤ أحد الشقين} \times \text{عدده}}$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{MOl.Wt}}{2} = \frac{74}{2} = 37\text{g/eq}$$

ـ ملاحظة:عند حساب الوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم كملح نجد أنه يتكون من شق قاعدي موجب (Ca^{+2})وتكافؤ ه ثنائي وعدد ذراته في المركب (1) ، شق حمضي سالب (HO^-)وتكافؤ ه أحادي وعدد ذراته في المركب(2)

الوزن المكافئ لبرمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$

تعتبر مادة مؤكسدة لأنها تختزل حيث يتحول فيها Mn^{+7}إلىMn^{+2} من خلال دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال نظرياً نجد أن برمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$ عند تفاعلها في وسط حمضي يتحول فيهاالمنجنيز السباعي إلى المنجنيز الثنائي بذلك نجد أن عدد الإلكترونات المكتسبة=5الكترونات

$$MnO_4^- + 5e \longrightarrow Mn^{+2}$$

الفرق بين رقمي الأكسدة= 5

الوزن المكافئ لـ $KMnO_4$ $= \frac{\text{الوزن الجزيئ للبرمنجانات}}{5}$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{MOl.Wt}}{5} = \frac{158}{5} = 31.6\text{g/eq}$$

الوزن المكافئلثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

مادة مؤكسدة لأنها تختزل ،عندما تشترك ثاني كرومات البوتاسيوم في تفاعل ما نجد أن الكروم السداسي يختزل إلى الكروم الثلاثي بذلك فأن عدد الإلكترونات المكتسبة ثلاثة 3 الكترونات وبالنظر إلى الصبغة الكيميائية نجد أن المادة تحتوي على ذرتين كروم وعليه فإن عدد الإلكترونات المكتسبة 6الكترونات

$$Cr_2O_7^{-2} + 6e \longrightarrow 2Cr^{+2}$$

الفرق بين رقمى الاكسدة= 6

الوزن المكافئ لـ $K_2Cr_2O_7$ $= \dfrac{\text{الوزن الجزيئ لثاني كرومات البوتاسيوم}}{6}$

الوزن الجزئي$(K_2Cr_2O_7)$= $16 \times 7 + 51.9 \times 2 + 39.1 \times 2 = 294$ جم/مكافئ

$$\therefore Eq.Wt = \frac{MOl.Wt}{6} = \frac{294}{6} = 49g/eq$$

الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز $(FeSO_4)$

كبريتات الحديدوز مادة مختزلة يحدث فيها أكسدة للحديد الثنائيFe^{+2} إلى حديد الثلاثيFe^{+3} فنجد أن الإلكترونات المفقودةإلكترون واحد

$$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e$$

الفرق بين رقمي التأكسد= 1

الوزن المكافئ لـ$FeSO_4$ $= \dfrac{\text{الوزن الجزيئ لكبريتات الحديدوز}}{1}$

$$\therefore Eq.Wt = \frac{MOl.Wt}{1} = \frac{151.8}{1} = 151.8g/eq$$

الوزن المكافئ لحمض الأكساليك $H_2C_2O_4$

حمض الاكساليك مادة مختزلة في تفاعلات الأكسدة و الاختزال نجد أن الكربون الثلاثي يتأكسد إلى الكربون الرباعي والحمض يحتوي على ذرتي كربون بذلك نجد أن عدد الإلكترونات المفقودة 2

$$C_2O_4^{-2} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2e$$

الفرق بين رقمي التاكسد= 2

الوزن المكافئ لحمض الأكساليك $= \dfrac{\text{الوزن الجزيئ للحمض}}{2}$

$$\therefore Eq.Wt = \frac{MOl.Wt}{2} = \frac{90}{2} = 45g/eq$$

2 . 3 . 1. المحاليل القياسية:

يعتمد التحليل الكمي الحجمي على استخدام محاليل معلومة التركيز يطلق عليها المحاليل القياسية وهي تنقسم إلى قسمين قياسية أولية وقياسية ثانوية (ذات تركيز تقريبي)

. المواد القياسية الاولية: وتمتاز المواد القياسية الأولية بالآتي

. يجب أن تكون المادة ذات نقاوة عالية.

.تبقى المادة القياسية الأولية في حالة استقرار دائم عند درجات الحرارة الاعتيادية وعند التجفيف .

. يجب أن تكون ذات وزن جزئي عالي نسبياً.

. لا تتميع عند تعرضها للهواء الجوي أثناء عملية الوزن.

. لا تتأكسد بالهواء ولا تتفاعل مع غاز CO_2.

. سهولة الكشف عن الشوائب الموجودة بالمادة القياسية الأولية ويجب إن لا يزيد مجموع الشوائب عن (0.01–0.02%)

. يجب أن يكون وزنها المكافئ عالياً بذلك يمكن اهمال الأخطاء الناشئة عن الوزن.

. يجب أن تكون سهلة الذوبان في الوضع الذي تستعمل فيه عند التحليل،

في الواقع من الصعوبة وجود المادة القياسية المثالية التي تتوفر فيها جميع هذه الشروط، ولكن من الناحية العملية هنالك العديد من المواد التي يمكن استعمالها كمواد قياسية أولية مثل كربونات الصوديوم، بيكربونات الصوديوم، ويستعملان في معايرات الحموضة والقلوية،نترات الفضة، كلوريد الصوديوم ويستعملان في معايرات الترسيب، ثاني كرومات البوتاسيوم، يودات البوتاسيوم اكسالات الصوديوم وتستعمل هذه المواد في معايرات الأكسدة والاختزال،

ايثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك ثنائي الصوديوم ويستعمل في معايرات تكوين المعقدات.

2. 3. 2 تحضير المحاليل القياسية الأولية:

والمحاليل القياسية الأولية هي محاليل المواد القياسية الأولية معلوم التركيز العياري أو المولاري . وتحضير بإذابة وزن معلوم من المادة القياسية في حجم معلوم من المحلول أو من المذيب ويتم حساب هذا الوزن بأستخدام العلاقة التالية

والوزن بالجرام = الحجم باللتر ×العيارية (مكافئ/لتر) ×الوزن المكافئ (جم/لتر)

$$Wt_g = V_{(L)} \times N_{(eq/L)} \times Eq.Wt_{(g/eq)}$$

حيث:

Wt الوزن (جم).

V الحجم المطلوب التحضير فيه باللتر (حجم الدورق القياسي)

N العيارية (مكافئ/ لتر)

Eq. Wt الوزن المكافئ الجرامي للمادة (جم/ مكافئ)

وتطبق هذه العلاقة عند تحضير محلول قياسي عياري ، أماعند تحضيرمحلول قياسي مولاري نطبق

نفس المعادلة مع استبدال الوزن المكافئ بالوزن الجزئي والعيارية بالمولارية وتصبح العلاقة بالشكل التالي:

الوزن بالجرام = الحجم باللتر × المولارية (مول / لتر) × الوزن الجزئي (جم/ مول)

$$Wt_g = V_{(L)} \times M_{(mol/L)} \times Mol.Wt_{(g/mol)}$$

حيث Wt الوزن (جم)

V الحجم باللتر وهو حجم المطلوب التحضير فيه(حجم الدورق القياسي)

M المولارية (مول/ لتر) MOL.Wt الوزن الجزئي الجرامي للمادة (جم/ مول)

وعموماً يمكن أن تحسب عيارية أو مولارية أي محلول قياسي لأي مادة إذا علمنا وزن المادة بالجرام وحجم المحلول وذلك باستخدام المعادلات الآتية:

$$M = \frac{Wt_{(g)}}{Mol.Wt_{(g/mol)}} \times \frac{1000}{V_{(ml)}} \quad \& \quad N = \frac{Wt_{(g)}}{Eq.Wt_{(g/eq)}} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

ملاحظة:

يجب أن يتم الوزن باستخدام الموازين الحساسة لأن تحضير المحاليل القياسية يعتمد على دقة الوزن، وبأستخدام هذه المعادلات البسيطة السابقة يمكن تحضير المحاليل القياسية لأي مادة.

. المواد القياسية الثانوية:

وهي المواد الكيميائية التي لا تتوفر بها شروط المواد القياسية الولية، فهذه المواد لا تتوفر بصورة نقية وصعبة الوزن وقد تكون مادة متميعة أو مادة متطايرة مثل برمنجانات البوتاسيوم ثاني كرومات البوتاسيوم وتستعمل في معايرات الأكسدة والاختزال هيدروكسيد الصوديوم،هيدروكسيد البوتاسيوم حمض الهيدروكلوريك ، حمض الخليك وهذه المواد تستعمل في معايرات الحموضة والقلوية واليود ، ثيوكبريتات الصوديوم ويستعمل في المعايرات اليودومترية.

2. 3. 3 تحضير المحاليل القياسية الثانوية:

وهي محاليل المواد الكيميائية القياسية الثانوية (وهي ذات تركيز تقريبي) والمحاليل القياسية الثانوية يتم تحضيرها إذا كانت من أصل مادة صلبة باستخدام العلاقةالسابقة التي ذكرت في تحضير المحاليل القياسية الأولية مع ملاحظة أنه عند تحضيرمحلول قياسي ثانوي يتم تحضير محلول قياسي أعلى من المحلول القياسي المطلوب ، ومن ثم يتم تحضير المحلول القياسي المطلوب باستخدام قانون التخفيف وذلك لتقليل من نسبة الخطأ عند تحضير هذه المحاليل أو يتم ضبط تركيز هذه المحاليل عن طريق معايرتها بواسطة محلول قياسي أولي للحصول علي التركيز الحقيقي لهذه المحاليل ، ولتلافي الأخطاء الناتجة من التميؤ والتطاير وصعوبة الوزن.

أم بالنسبة لتحضير المحلول القياسية الثانوية من أصل مادة سائلة (محاليل الأحماض والقواعد المركزة) يتم

تبعاً للخطوات التالية:

ـ الخطوة الأولى يتم حساب عيارية أو مولارية المحلول الحمض أو القاعدة المركزة ويتم ذلك باستخدام العلاقات الآتية

$$N = \frac{d \times \%\times 1000}{Eq.Wt \times 100} = \frac{d \times \%}{Eq.Wt} \times 10 = eq/L$$

$$M = \frac{d \times \%\times 1000}{MOl.Wt \times 100} = \frac{d \times \%}{MOl.Wt} \times 10 = mol/L$$

حيث: d الكثافة Density ووحدتها (كجم/لتر أو جم/مل)

% النسبة المئوية للحمض أو القاعدة المركزة.

Mol.Wt، Eq.wt الوزن المكافئ للمادة ووحدته (جم/مكافئ) أوالوزن الجزيئ للمادة ووحدة(جم/مول)

ـ الخطوة الثانية يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول المركز للحصول على المحلول القياسي المطلوب تحضيره ، وذلك عن طريق قانون التخفيف

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث:

N_1 وM_1 عيارية أو مولارية الحمض المركز قبل التخفيف.

V_1الحجم اللازم تخفيفه للحصول على تركيز المحلول القياسي.

N_2 وM_2 عيارية أومولارية المحلول القياسي المطلوب تحضيره.

V_2حجم المحلول القياسي المطلوب تحضيره.

2. 3. 4. امثلة لتحضير بعض المحاليل القياسية:

مثال1. حضر محلول قياسي تركيزه0.1 عياري من حمض H_3PO_4 في حجم مقداره250مل إذا علمت أن الوزن النوعي للحمض 1.69 كجم/لتر ونسبته المئوية 85%؟

الحل

$$\because \text{MOl.Wt} = (3\times1)+31+(41\times6) = 98\text{g/mol}$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{98}{3} = 32.60\text{g/eq}$$

حساب عيارية الحمض المركز:

$$\therefore N = \frac{1.69\times85}{32.60}\times10 = 44.06\text{eq/L}$$

حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول علي التركيز المطلوب من قانون التخفيف

$$\because N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$\therefore 44.06 \times V_1 = 0.1\times 250$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.1\times250}{44.06} = 0.567\text{ml}$$

يتم تجهيز دورق قياسي سعة 250مل وينظف جيداً ثم يوضع به حوالي 50 مل ماء مقطرثم يتم نقل الحجم المحسوب سابقًا بدقة بواسطة ماصة قياسية آلية إلي الدورق القياسيثم اكمل الحجم بالماء المقطرا إلي العلامة، ثم يرج الدورق جيداً بذلك نحصل على محلول قياسي من حمض H_3PO_4 0.1N

مثال2. أحسب عدد الجرامات اللازم لتحضر محلول قياسي من Na_2CO_3 تركيزه 1000mmol/lm في حجم 0.1 لتر، ثم أحسب عدد المللترات اللازم تخفيفه ومن هذا المحلول للحصول علي محلول قياسي تركيزه 50mmol/100ml في حجم مقداره1 لتر.

الحل

Na_2CO_3 مادة قياسية أولية صلبة لتحضير محلول قياسي منها يتم حساب الوزن اللازم للحصول على التركيز المطلوب باستخدام المعادلة التالية :

$$Wt_g = V_{(ml)}\times M_{(mol/L)}\times \text{MOl.Wt}_{(g/mol)}$$

$$\because M = \frac{1000\text{mmol/L}}{1000} = 1\text{mol/L}$$

$$Wt_g = V_L\times M\times \text{MOl.Wt}$$

$$\therefore Wt_g = 0.1\times1\times106 = 10.6\text{g}$$

يتم وزن هذه الوزنة بدقة على ميزان حساس تم تذأب هذه الوزنة في كأس بواسطة الماء المقطر من ثم تنقيل كمياً إلى دورق قياسي سعة 100 ml ، ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ويرج الدورق جيداً ثم ينقل إلى زجاجة لحفظ هذا المحلول ،وبعد تحظير المحلول الاول يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول الاول للحصول على المحلول الثانى (50 mmol/100ml) فى حجم مقداره 50 مل

$$\because M_{mol/L} = \frac{50mmol/100ml}{1000} \times 10 = 0.5mol/L$$

وهذا هو التركيز المولاري للمحلول الثاني المطلوب تحضير وبأستخدام قانون التخفيف نجد إن

$$\because M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$\therefore 1 \times V_1 = 0.5 \times 50$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.5 \times 50}{1} = 25ml$$

بعد حساب الحجم يتم تجهيز الدورق القياسي سعة 50 مل وينظف جيدا ويتم نقل الحجم المحسوب سابقا (25ml) بواسطة الماصة القياسية إلي الدورق القياسي ، ويكمل الحجم بالماء المقطر حتي العلامة ، وبذلك نحصل على محلول قياسي تركيزه 0.5 مول /لتر.

مثال3. محلول قياسي حضر بإذابة 1.5جم من هيدروكسيد الصوديوم في حجم 2.5 لتر ماء مقطر، أحسب الحجم اللازم تخفيفه من هذا المحلول حضر محلول قياسي تركيزه 10 ملي مكافئ/ لتر في حجم مقداره 0.05 لتر، علماً بأن الوزن المكافئ لـ NaOH يساوي الوزن الجزئي.

الحل:

يجب معرفة تركيز المحلول القياسي المحضر بإذابة 1.5 جرام في 2.5 لتر

$$\because N = \frac{Wt}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$\therefore N = \frac{1.5}{40} \times \frac{1000}{2500} = 0.015eq/L$$

لتحضير محلول قياسي 10 ملي مكافئ/لتر يتم تحول هذا التركيز إلى الوحدة الأساسية مكافئ /لتر

$$N_{eq/L} = \frac{10meq/L}{1000} = 0.01eq/L$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.015 \times V_1 = 0.01 \times 50$$

$$V_1 = \frac{0.01 \times 50}{0.015} = 33.33ml$$

V_1= 33.33 مل ، يؤخذ هذا الحجم بالماصة إلى الدورق القياسي سعة 50 مل ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلامة

مثال4. محلول قياسي من $AgNO_3$ حضر هذا المحلول بإذابة 422500 ملجم من الملح النقي في حجم مقداره $5000\ Cm^3$ ماء خالي من الأيونات ، جم/مول أحسب الحجم اللازم تخفيفه من هذا المحلول القياسي للحصول على محلول قياسي تركيزه 62500 ميكرومول/¼ لتر في حجم من الماء خالي من الأيونات مقداره نصف حجم المحلول الأول ، إذا علمت أن الوزن الجزئي لـ $AgNO_3$ يساوي 169 .

الحل

نحسب مولارية المحلول القياسي من القانون $M_{mol/L} = \frac{Wt_g}{MOl.Wt} \times \frac{1000}{V_{ml}}$

تحويل الوزن من ملجم إلى جم $Wt_g = \frac{422500_{mg}}{1000} = 422.500g$

$$\therefore M = \frac{422.5}{169} \times \frac{1000}{5000} = 0.5 mol/L$$

تركيز المحلول القياسي............ $\therefore M = \frac{62500 \mu mol/\frac{1}{4}L}{1000000} \times 4 = 0.25 mol/L$

يتم تحويل التركيز من ميكرومول إلى مول، بالقسمة على 10^6 ، ثم الضرب × 4 حتى نحصل على الوحدة الأساسية مول/لتر بدلاً من مول/ $\frac{1}{4}$لتر.

نحسب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول القياسي السابق للحصول علي المحلول القياسي الثاني وذلك بأستخدام قانون التخفيف...................... $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

M_1 تركيز المحلول القياسي الأول = 0.5مول/لتر

V_1 الحجم المطلوب تخفيف للحصول على المحلول القياسي.

M_2 تركيز المحلول القياسي الثاني المطلوب تحضيره.

V_2 حجم المحلول القياسي الثاني يساوي 2500 ml

$$\because 0.5 \times V_1 = 0.25 \times 2500$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.25 \times 2500}{0.5} = 1250 ml$$

يتم أخذ هذا الحجم بواسطة الماصة إلى دورق قياسي، ويكمل الحجم بالماء الخالي من الأيونات حتى العلامةثم يرج المحلول جيداُ ويحفظ في زجاجة بنية.

بعد توضيح طرق التحضير العملية للمحاليل القياسية سوف نحاول وضع طريقة سهلة وسريعة لعملية التحضير ،وذلك بلأستفادة من الحقائق العلمية المهمة في الكيمياء التحليلية:

عند أذابة الوزن الجزيئ للمادة في حجم 1 لتر ماء مقطر نحصل علي تركيز(1مول/لتر) من المادة

وأ عند اذابة الوزن الوزن المكافىء في حجم 1 لتر ماء مقطر نحصل علي تركيز (1مكافئ/لتر)من المادة

من خلال هذه الحقيقة يمكن إن نحصل علي علاقات تستخدم في حساب الوزن اللأزملتحضير المحاليل القياسية في حجم واحد لتر بالنسبة للمواد الصلبة

الوزن بالجرام = الوزن الجزيئ للمادة × تركيزالمحلول

مثال 5. احسب الوزن اللازم إذابته من NaOH للحصول على محلول قياسي تركيزه 0.05 N في حجم1 لتر.

$$\because Wt_g = V_L \times N \times Eq.Wt$$

طريقة الحل الأولى: $\therefore Wt_g = 1 \times 0.05 \times 40 = 2_g$

طريقة الحل الثانية: الوزن بالجرام = الوزن المكافئ × التركيز العيارى للمحلول

$$\because Wt_g = Eq.Wt_{(g/eq)} \times N_{(eq/L)}$$

$$\therefore Wt_g = 40 \times 0.05 = 2_g$$

لايتم تطبيق هذة الطريقة الا في حالة تحضيرالمحاليل القياسية في حجم 1لتر فقط
بعد معرفةالوزن اللازم لتحضيرالمحلول القياسي في حجم 1 لتر يمكن حسب الوزن اللازم لتحضير هذا المحلول القياسي في أي حجم آخر ببساطة كالاتي:
نطبق على نفس المثال السابق إذا كان المطلوب تحضير محلول قياسي من NaOH تركيزه 0.05N في حجم 100مل.
الوزن اللازم للحصول على هذا التركيز في حجم1لتر ÷ 10 نحصل على الوزن اللازم للحصول على هذا التركيز في حجم 100مل.

$$Wt_{g/100ml} = \frac{2}{10} = 0.2g/100ml$$

2g توجد 1000 ml

xg توجد 100 ml

$\therefore$ xg = 0.2g

عند حساب الوزن اللازم للحصول علي التركيز المطلوب في حجم مقداره 1لتر فبعد ذلك يمكن تحضيرهذا المحلول في أي حجم حسب الحاجة (الوزن/2 لتحضيرفي حجم 500ml،الوزن/4 لتحضيرفي حجم 250ml ، الوزن/10 لتحضيرفي حجم 100ml ، الوزن/20 لتحضيرفي حجم 50ml ، الوزن/40 لتحضيرفي حجم 25ml ، الوزن/50 لتحضيرفي حجم 20ml ، الوزن/100 لتحضيرفي حجم 10ml)
مثال 6. حضرالمحاليل القياسية الآتية من كلوريد الصوديوم 0.01 ، 0.02 ، 0.5، 0.005 مول/لتر في حجم مقداره 1 لتر.
الحل
الوزن الجزئي الجرامي لكلوريد الصوديوم 58.5 = جم/مول
عند أذبة الوزن الجزيئ في حجم 1لترماء مقطر نحصل علي محلولتركيز ه = 1مول/لتر
بذلك يمكنأن نحسب الوزن اللازم لتحضير المحاليل المطلوبة السابقة في حجم1 لتر كالآتي:
عند اذابة 58.5جم في1000مل نحصل علي محلول قياسيتركيز ه1مول/لتر ومنها يمكن حساب الوزن اللازم لتحضير بقية المحاليل كالآتي:
. تحضير المحلول القياسي (0.01mol/L) $Wt_g = 0.01 \times 58.5 = 0.585g$
أو

58.5g تعطي 1 mol /L

xg تعطي 0.01mol/L

$\therefore$ xg = 0.585g

الوزن اللازم لتحضير محلول قياسي تركيز 0.01 مول/لتر = 0.585 جم
يتم إذابة هذا الوزن في حجم 1لتر ماء مقطر ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة

. تحضير المحلول القياسي (0.02mol/L) $Wt_g = 0.02 \times 58.5 = 1.17g$

أو

58.5g   تعطي   1mol/L

Xg   تعطي   0.02mol/L

$\therefore$ xg = **1.17**g

الوزن اللازم لتحضير 0.02 مول/لتر في 1 لتر = 1.17 جم

. تحضير المحلول القياسي (0.5mol/L) $Wt_g = 0.5 \times 58.5 = 29.25g$

أو

58.5g   تعطي   1 mol/L

xg   تعطي   0.5 mol/L

$\therefore$ xg = 29.25g

الوزن اللازم لتحضير 0.5 مول/لتر في 1 لتر = 29.25جم

تحضير المحلول القياسي (0.005mol/L) $Wt_g = 0.005 \times 58.5 = 0.2925g$

أو

58.5g   تعطي   1mol/L

xg   تعطي   0.005 mol/L

$\therefore$ xg = 02925g

الوزن اللازم لتحضير 0.005 مول /لتر في 1 لتر = 0.2925 جم

مثال7. حضر التراكيز الآتية من المادة القياسية الاولية Na_2CO_3 في حجم1 لتر

(0.1 و0.5 و0.02 و0.005 و0.01 و0.25 و0.05مول/لتر)

الحل:

يتم تحضير هذه التراكيز عن طريق حساب الوزن اللازم أذابته من ملح Na_2CO_3 في حجم 1لتر عند إذابة الوزن الجزئي من Na_2CO_3 في 1 لتر نحصل على محلول قياسي تركيزه 1 مول/لتر ومنه نحصل علي الاتي:

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من } 1Na2CO3 \text{ لتر}}{2}$ .... نحصل على 0.5 مول/لتر

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من} 1Na2CO3 \text{ لتر}}{4}$ ....نحصل على 0.25 مول/لتر

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من} 1Na2CO3}{10}$ ....نحصل على 0.1 مول/لتر

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من} 1Na2CO3}{20}$ .... نحصل على 0.05 مول/لتر

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من } 1Na2CO3}{50}$ .... نحصل على 0.02 مول/لتر

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من } 1Na2CO3}{100}$ .... نحصل على 0.01 مول/لتر

$\frac{\text{عند إذابة الوزن الجزيئ من } 1Na2CO3}{200}$ .... نحصل على 0.005 مول/لتر

وعند تطبق الطريقة الحسابية السابقة نحصل على الوزن اللازم للحصول على التراكيز المطلوب تحضيرها من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، أو أي مادة صلبة قياسية أخرى وطريقة الحل توضح طريقة حساب الأوزان اللازمة للحصول على تراكيز تعتبر من التراكيز الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي الحجمي في المعايرات، وطريقة الحل تعتبر طريقة سهلة وسريعة ويمكن الاستفادة منها في تحضير المحاليل القياسية من المواد القياسية الصلبة،

وهذا لا ينطبق على المواد القياسية السائلة، ولكن بالنسبة للمواد السائلة لتبسيط عملية التحضير، لا بد أولاً من حساب عيارية أو مولارية المحلول المركز للمادة القياسية الثانوية ثم بعد ذلك يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه في حجم 1000 مل ماء مقطر للحصول على محلول قياسي تركيزه1عياري أو 1مولاري وذلك باستخدام قانون التخفيف. $N_1\times V_1 = N_2 \times V_2$ & $M_1\times V_1 = M_2 \times V_2$

ومن بعد ذلك يمكن حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول أي تركيز عياري أو مولاري

مثال 8. إذا علمت أن مولارية حمض HCl تساوى عياريته وعيارية الحمض المركز تساوي 12مكافي/لترتقريباً،أحسب الحجم اللازم تخفيفه من الحمض في حجم 1000مل للحصول علي التركيزالاتية ،0.01 مول /لتر، 0.05 مول /لتر،0.1 مكافئ/لتر

الحل

حساب الحجم اللازم تخفيفه من الحمض للحصول على تركيز1 مول/لتر، ويتم ذلك بتطبيق المعادلة التالية

$$M_1\times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$12\times V_1 = 1 \times 1000$$

$$V_1 = \frac{1\times 1000}{12} = 83.3333ml$$

ينقل هذا الحجم المحسوب من محلول الحمض المركز بواسطة الماصة القياسية إلي دورق قياسي سعة 1000مل به كمية من الماء المقطر ثم يكمل الحجم الي العلامة بالماء المقطر ثم يرج المحلول جيداً

بعد حساب الحجم اللازم للحصول علي محلول قياسي1 مول/لتر في حجم واحد لتر، يمكن حساب الحجم اللازم لتحضير المحاليل القياسية الآخرى المطلوب تحضيرها في حجم 1لتر، كالآتي:

عند تخفيف 83.33 مل من الحمض المركز في حجم 1 لتر نحصل علي محلول 1مول/لتر

. تحضير 0.01 مول /لتر من HCl في 1 لتر

83.3333 ml تعطي 1 mol/L

x ml تعطي 0.01 mol/L

$\therefore$ x ml= 0.83333 ml

ينقل هذا الحجم بواسطة الماصة القياسية من محلول الحمض المركز إلي دورق قياسي ثم يخفف إلى 1 لتر نحصل على محلول قياسي من HCl تركيزه 0.01 مول/لتر

. تحضير 0.05 مول/لتر من HCl في 1 لتر

83.3333 ml تعطي 1 mol/L

x ml تعطي 0.05 mol/L

$\therefore$ x ml= 4.166669ml

يتم نقل هذا الحجم من محلول الحمض المركز، ويخفف إلى حجم1 لتر بذلك نكون قد حصلنا على محلول قياسي تركيزه 0.05 مول/لتر من حمض HCl

. تحضير 0.5 مكافئ/لتر من HCl في1 لتر

بما أن الوزن المكافئ يساوي الوزن الجزئي عليه فإن مولارية الحمض تساوي عيارية الحمض لذلك يكون الحجم 83.3333 مل هو الحجم اللازم للحصول على محلول قياسي1عياري من الحمض في1 لتر.

إذاً لتحضير تركيز 0.5 مكافئ / لتر.

83.3333 ml تعطي 1 eq/ L

x ml تعطي 0.5 eq/ L

$\therefore$ x ml = 41.66665 ml

يتم أخذ هذا الحجم من محلول الحمض المركزHCl ويخفف إلى 1 لتر نحصل على محلول قياسي من HCl تركيزه 0.5 مكافئ/ لتر

ومن خلال ماسبق نكون قد توصلنا الي العلاقة التي يمكن منها حساب الحجم أللازم تخفيفه من الحمض المركزه أو القاعدة المركزه للحصول علي محلول قياسي تركيزه 1eq/L أو 1mol/L في حجم 1لتر

الحجم اللازم تخفيفه من محاليل ألاحماض والقواعد المركزه= $\frac{1000}{\text{عيارية أو مولارية المحلول المركز}}$

ولتحضير محاليل قياسيتركيز ها أقل من1مول/لتر أو1 مكافئ/لترمن محاليل الاحماض أوالقواعد المركزة في حجم 1لتر، نستخدم العلاقة التالية لحساب الحجم أللازم تخفيفه لتحضير هذه المحاليل

الحجم اللازم تخفيفه في1لتر للحصول علي التركيز المطلوب = تركيز المحلول× حجم المحلول المركز اللازم تخفيفه للحصول علي تركيز1عياري في1لتر

مثال. كم عدد المللترات من حمض الهيدروكلوريك المركز ألللازم تخفيفه في حجم مقداره واحد لتر للحصول علي التراكيز التالية علماً بأن مولارية الحمض المركز 12مول/لتر

أ. 0.1 مولاري ب . 0.05 مولاري

ج . 0.025 مولاري

الحل:

الحجم اللازم تخفيفه في 1لترللحصول علي تركيز 1مول/لتر= $\frac{1000}{12}$ =83.333 مل

الحجم اللازم تخفيفه في حجم1لتر للحصول علي 0.1 مولاري= 0.1×83.333 مل=8.3333مل

الحجم اللازم تخفيفه في حجم1لتر للحصول علي 0.05 مولاري=0.05×83.333 مل=4.1666مل

الحجم اللازم تخفيفه في حجم1لتر للحصول علي 0.025 مولاري=0.025×83.333مل=2.0833مل

2. 3. 5. تحضير المحاليل القياسية المعبر عن تركيزها بوحدة mg/L

إن الحقيقة العلمية الحسابية التي يمكن أستخدامها لتساعد في تحضير هذا النوع من المحاليل القياسية تنص:عند أذابة 1جم من ملح أي مادة كيميائية في حجم 1لتر ماء مقطر نحصل علي محلول قياسي تركيزه 1000ملجرام/لتر

$$\text{الوزن بالجرام} = \frac{\text{الوزن الجزيئ لملح للمادة}}{\text{الوزن الجزيئ للمادة المراد تحضير محلول منها}}$$

ولكي يتم فهم هذه الطريقة نورد أليك بعض ألامثلة التي توضح ذلك:

مثال 1. أحسب عدد الجرامات من كلوريد الصوديوم أللازم لتحضير محلول قياسي يحتوي 1000ppm صوديوم في حجم واحد لتر.

الحل:

$$\text{الوزن بالجرام} = \frac{\text{الوزن الجزيئ لملح للمادة}}{\text{الوزن الجزيئ للصوديوم}}$$

$$Wt_g = \frac{Mol.Wt_{(Salt)}}{Mol.Wt_{(Material)}} = \frac{58.5}{23} = 2.543478261g$$

عند أذابة هذه الوزنة من ملح كلوريد الصوديوم في حجم واحد لتر ماء مقطر، نحصل علي محلول قياسي من الصوديوم تركيزه 1000ppm، ومولارية هذا المحلول 0.04347826M

مثال2. أحسب عدد الجرامات من ملح كلوريد البوتاسيوم أللازم أذابته في حجم واحد لتر للحصول علي المحاليل القياسية التالية:

1 . محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم تركيزه(100ppm، 250ppm)

2 . محلول قياسي للبوتاسيوم تركيزه(50ppm،500ppm)

علماً بأن الوزن الذري لـ($K=39.1\&Cl=35.5$)

الحل:

1 .... $Wt_g = \frac{Mol.Wt_{(Salt)}}{Mol.Wt_{(Material)}} = \frac{74.6}{74.6} = 1g$

عند أذابة 1جم من ملح كلوريد البوتاسيوم في 1لتر نحصل علي محلول قياسي تركيزه 1000ppm كلوريد بوتاسيوم

الوزن أللازم لتحضير100ppm............... $Wt_g = \frac{1}{10} = 0.1g$

التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.001340482M

الوزن أللازم لتحضير250ppm............... $Wt_g = \frac{1}{4} = 0.25g$

التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.003351206M

2 .... $Wt_g = \frac{74.6}{39.1} = 1.906928389g$

عند أذابة 1.906928389جم من ملح كلوريد البوتاسيوم في 1لتر نحصل علي محلول قياسي للبوتاسيوم تركيزه 1000ppm بوتاسيوم

الوزن أللازم لتحضير50ppm بوتاسيوم..... $Wt_g = \frac{1.906928389}{20} = 0.095396419g$

التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.001278772M

الوزن أللازم لتحضير500ppm بوتاسيوم..... $Wt_g = \frac{1.906928389}{2} = 0.953964194g$

التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.012787723M

2 . 4 . 1. التفاعلات الكيميائية في التحليل الكمى الحجمى:

خلال تطورات الكيمياء التحليلية تفوقت طرق التحليل على طرق اخر ى من حيث التطبيقات العملية ،وتتميز هذه الطرق بانها مبنية على تفاعلات كيميائية اكثر منها على خواص فيزيائية وتنقسم التفاعلات الكيميائية ذات الاهمية التحليلية الي اربعة اقسام

1 . تفاعلات الاحماض و القواعد (تفاعلات التعادل) 2 . تفاعلات لأ كسدة و ألاختزال

3 . تفاعلات الترسيب 4 . تفاعلات تكوين المعقدات

وهذة التفاعلات لها شروط لكي تكون تفاعلات مناسبة للأ ستخدام في التحليل الكيميائي وهذة الشروط تتمثل في الا تي:

1 . يجب ان يكون التفاعل كميا

2 . يجب ان يكون التفاعل محدداً لان ذلك مهم في عملية حساب كميات المواد في التفاعل

3 . يجب ان يكون التفاعل سريعا وهذة الخاصية مهمة في عمليات المعايرة

4 . يجب توفر طريقة سهلة وواضحة لتتبع سير التفاعل او لتحديد نهاية التفاعل

وبشكل عام يمكن ثمثيل تفاعل ما بالمعادلة التالية:

$$aA + bB \longrightarrow Products$$

(متفاعلات) (نواتج)

وعند اكتمال التفاعل يميل نحو حدوث الاتي:

1 . تكوين جزيئات غير متأينة 2 .تكوين راسب

3 . تكوين معقد 4 . تكوين غاز

لذ لك عند اختيار تفاعل للاستعمال في التحليل الكيميائي فأن هذة الصفات مرغوبة

2 . 5 .1. أقسام ومبأدى التحليل الكمي الحجمي:

يمكن تقسيم التحليل الكمي الحجمي تبعاً للتفاعلات المستخدمة في هذا التحليل إلى قسمين:

القسم الأول:

يشمل التفاعلات الكيميائية التي تعتمد على اتحاد الأيونات ، أي التفاعلات التي لايحدث فيها أي تغير في رقم التأكسد ، ويشمل هذا النوع تفاعلات التعادل . تفاعلات الترسيب . تفاعلات تكوين المعقدات

القسم الثاني:

تشمل التفاعلات الكيميائية التي تعتمد على انتقال الالكترونات ويحدث فيها تغير في رقم التأكسد وهذه التفاعلات تشمل تفاعلات الاكسدة والاختزال.

أن المبأدئ العامة في التحليل الكمي الحجمي هو المعايرة أو التسحيح ، وتتم هذه العملية بأخذ جزء معلوم من محلول المادة المراد تحليلها في دورق مخروطي (دورق المعايرة) ثم يضافة إليه محلول مادة قياسية معلومة التركيز(العياري أو المولاري) من السحاحة قطرة قطرة حتى يكتمل التفاعل بين المادة المحللة والمادة القياسية ، بالوصول إلى نقطة التكافؤ أونقطة النهاية ويتم الاستدلال على نقطة التكافؤ بأستخدام الأدلة الخاصة لكل تفاعل ، (الادلة البصرية اللونية) اوعن طريق قياس فرق الجهد للمحلول

. **شروط المعايرة:**

1 . يجب أن يكون التفاعل متزناً وهذا يعني يجب أن تمثل عملية تفاعل المادة المحللة أو المادة المراد تحليليها والمادة القياسية معادلة كيميائية موزونة.

2 . يجب أن يكون التغير واضحاً في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل أي عند الوصول إلى نقطة التكافؤوهذا التغير يكون واضحاً في لون المحلول أوتغيرواضح عند قيمة فرق الجهد

3 . يجب أن يكون التفاعل تام وغير عكسي بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً إلى تكوين النواتج

4 . يجب أن يكون التفاعل سريعاً ومكتمل وعدم وجود تفاعلات جانبية

2 . 6 . 1. تصنيف المعايرات الحجمية:

يمكن تقسيم المعايرات الحجمية إلى أربعة أقسام تبعاً للتفاعلات الكيميائية

.معايرات الحموضة والقلوية (معايرات التعادل) Acid Base Titration

.معايرات الأكسدة والاختزال Oxidation – Reduction Titration

.معايرات الترسيب Precipiation Titration

.معايرات تكوين المعقدات Cpomplexometric Titration

2. 6. 2. معايرات الحموضة والقلوية (معايرات التعادل)

يعتمد هذا النوع من المعايرات على تفاعل أيون الهيدروجين (H^+) الناتج من تأين الحامض مع أيون الهيدروكسيل (OH^{-1}) الناتج من تأين القاعدة ليكون جزئي ماء وهذا ما يطلق عليه تفاعلات التعادل.

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

وعلى هذا الأساس يكون ناتج تفاعل الحمض مع القاعدة ملحاً وماء على حسب درجة قوة الحامض والقاعدة وضعفهما وهذا الناتج يكون عند نقطة محددا يطلق عليها نقطة النهاية أو نقطة التكافؤ(وهي النقطة التي يتساوى عندها كميتي الحمض و القاعدة ، وتنقسم معايرات الحموضة والقلوية إلى خمسة أنواع (معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية. معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية . معايرةحمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة . معايرات مخاليط ألاحماض والقواعد) والمعادلات الآتية توضح ذلك:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$HCl + NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COOH + NH_4OH \longrightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$

2 . 6 . 3 . الأدلة المستعملة في معايرات الحموضة والقلوية ونظرية عملها مدى تغير لونها:

تعريف أدلة الحموضة والقلوية (أدلة التعادل)

هي عبارة عن أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة ، لون جزيئاتها يخالف لون أيوناتها ، يتغير لونها أو تحدث تعكير أو تعطي وميضاً عند pH معينة عند إضافة حمض أو قاعدة

وتستخدم هذه الأدلة لغرض التعرف على نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل) وتكون قيمة pH التعادل تساوي7 في حالة الحمض القوي والقاعدة القوية ، أما إذا كان الحمض قوياً و القاعدة ضعيفة فإن pH تكون أقل من7 بينما في حالة تعادل الحمض الضعيف مع القاعدة القوية فإن pH تكون أكبر من7

وبذلك تتميز نقطة النهاية بقيم معينة من pH تتوقف على طبيعة تركيز المحلول ، والجدول (3 . 2 . 6) يوضح بعض ادلة التعادل الشائعة الاستعمال

الجدول (3 . 2 . 6) الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل ومدى pH التي تعمل فيه والاسم الكيميائي والاسم الشائع وطريقة التحضير

الاسم الكيميائي	الاسم الشائع	طبيعة الدليل	مدى الدليل (مدى pH)	لون الدليل		التحضير
				وسط حمضي	وسط قاعدي	
Dimethylamin ozoben Zene-P-Sulfonate	Methyl Orane المثيل البرتقالي	قاعدي	3.1 4.4	أحمر	أصفر	0.1% في الماء
Dimethylaminoazobenzene-O-Carboxylicacid	Methyl Redالمثيل الأحمر	قاعدي	4.2 6.3	أحمر	أصفر	0.1% في 60% كحول
Tetrabromo-m-Cresolsul fonphthalein	Bromocresol Green بروموكريزول أخضر	حمضي	3.8 5.4	أصفر	أزرق	0.1% في الماء
Phenolsulphonphthalien	Phend Red الفينول الأحمر	حمضي	6.8 8.4	أصفر	أحمر	0.05% في الماء
Di-p-Dioxydiphenylphthalide	Phenol Phthaleinفينول فثالين	حمضي	8.3 10.0	عديم اللون	أحمر	0.05% في50% كحول
Thymolsuphonphthalein	Thymol Blue ثيمول الأزرق	حمضي	8.0 9.6	أصفر	أزرق	0.04% في الماء
M-Nitrobenzeneazosali Cylic acid	Alizarin Yellow.GG اليزارين الأصفر	قاعدي	10.0 12.0	عديم اللون	أصفر	0.1% في الكحول
Dibromothymolsusphon Phtha lein	Bromothymol Blue بروموثيمول الأزرق	حمضي	6.2 7.6	أصفر	أزرق	0.5% في الماء

دونالد . ج . بيترزيك وكلايد و. فرانك.

2. 6. 4. نظرية عمل الأدلة:

لتفسير عمل الدليل هناك عدة نظريات تفسير كيفية تغير لون الدليل أثناء المعايرة وتعتمد هذه النظريات على أعتبار الدلائل مركبات عضوية ضعيفة يتم تأينها في المحلول ، أو يحدث تغيير في تركيبها الجزئيو أهم هـــذه النظريـــات ، النظريـــة الأيونيـــة لاســـتوالد ، النظريـــة الكروموفوريـــة الأيونيـــة ، النظرية الكروموفورية

. النظرية الأيونية لاستوالد:

تعتبر هذه النظرية دلائل التعادل حوامض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة يختلف لون جزيئاتها عن لون أيوناتها مثل (الفينولفثالين) ويتفكك الدليل حسب المعادلة الأتية

$$InH \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} In + H^+$$

وطبقاً لقاعدة لوشاتيلية فعند إضافة قاعدة (OH^-) ينزاح التفاعل نجو اليمين لتعويض النقص في (H^+) بذلك يزداد التفكك ويصبح لونه أحمر وهو لون (In^-) المتفكك ، أماعند إضافة حامض (H^+) فإن التفاعل ينزاح نحو اليسار لزيادة (H^+) وتتكون جزيئات الدليل العديمة اللون

ويحدث نفس الشئ بالنسبة للمثيل البرتقالي وهو قاعدة ضعيفة ($InOH$) ويتفكك وفقاً للمعادلة الآتية:

$$InOH \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} In + OH^-$$

فإذا أضيف حامض (H^+)فإن التوازن ينزاح إلى اليمين لتكوين الأيونات الحمراء أما إذا أضيفت قاعدة (OH^-) فإن التوازن ينزاح إلى اليسار لتكوين الجزيئات الصفراء غير المتفككة.

. النظرية الكروموفورية الأيونية:

تعتمد هذه النظرية على تأين الدلائل في المحلول ويختلف لونها في الوسط الحمضي عنها في الوسط القاعدي مثال ذلك (دليل البارانيتروفينول) حيث يوجد المحلول في حالة توازن إيزوميرين (A, B) وحالة أيون ، فعند إضافة حمض (H^+) يتجه التفاعل نحو اليسار وينتج الأيزومير(A) العديم اللون ، أماعند إضافة قاعدة (OH^-) فيتجه التفاعل نحواليمين ويتكون الأيون ويصبح لون المحلول أصفر

O = N = O NO – N – ON O=N= O
(A) OH (B) O (C) O
$\overset{(A)}{\rightleftharpoons}$ $\overset{(B)}{\rightleftharpoons} H^+ +$
عديم اللون أصفر (أصفر)

. النظرية الكروموفورية:

وسميت بالكروموفورية لوجود مجاميع كروموفورية ضمن تركيب جزئية الدليل مثل

(النيترو، والأزو،و الكاربونيل) ، تعتمد هذه النظرية على تغير تركيب جزئية الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي يحدث تغير أيزوميري للجزئية (ترتيب المجموعات) ، أواختفاءهذه المجاميع ممايؤدي لتغير في لون الدليل ، بالإضافة إلى مجاميع مساعدة هي الأوكسوكرومات مثل مجموعة الهيدروكسيل والأمين أو مشتقاته التي تساعد على إظهار عمل الكروموفورات بطريقة أوضح أو تغير في ترتيب الجزيئات مثل ذلك

(دليل البارانيتروفينول) فعند إضافة حمض (H^+) يتجه التفاعل نحو اليسار ويتكون المركب الذي يحتوي جزئية بنزين وهو عديم اللون،أما عند إضافة قاعدة (OH^-) فإن التفاعل يتجه نحو اليمين ويتكون المركب الذي يحتوي جزئية الكينويد وهوأصفر اللون

O = N = O　　　　O = N – ON

O [H]　　　　O

(عديم اللون)　　　　(اصفر)

2. 6. 5. مدى تغير لون الدليل:

يعتمد لون الدليل في التفاعلات الحامضية والقاعدية على pH المحلول لذلك يسمى هذا النوع من الدلائل (بدلائل . pH . Indicators) ويتغير لون الدليل بمدى وحدتين من (pH) حيث يختلف اللون عن الرقم الأول من هذا المدى عن اللون عند الرقم الثاني ، ويمكن تحديد مدى (pH) بواسطة ثابت تأين الدليل على أساس أن الدليل هو حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة ، وبذلك نجد أن مدى تغير لون الدليل يتوقف على قيمة ثابت التأين الدليل وهي قيمة تختلف من دليل إلى آخر، ولذا فإن مجالات تحول أو تغير الأدلة تقع في مناطق مختلفة من سلم (الـ pH) ويمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الأحماض مع القواعد بتغير لون الدليل عند نقطة التكافؤ ولكي نختار الدليل المناسب يجب تعيين مدى (pH) عند نقطة التكافؤ ثم نختار الدليل الذي يتفق مداه مع مقدار هذا المدى ولمعرفة التغير في (pH) المحلول أثناء عملية المعايرة يمكن رسم منحنى المعايرة الذي يبين التغير الحاصل في pH بتغير كمية الحمض أو القاعدة المضافة

. معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية:

عند معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية نجد أن المادة المحللة (المادة المراد تحليلها) والمادة القياسية تتأين كاملاً كما في معايرة حمض الهيدروكلوريك ، وهيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلةالتالية:

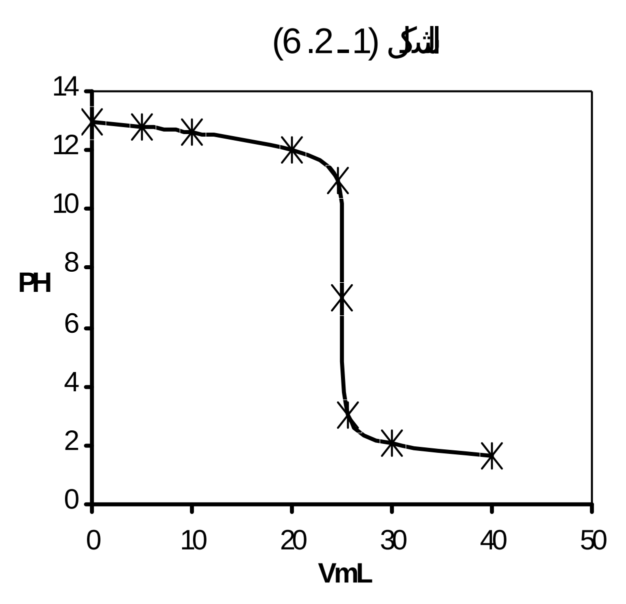
$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$H^+Cl^- + Na^+oH^- \longrightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$

وتتحد أيونات (H^+) مع (OH^-) لتكوين جزئ ماء (H_2O) أما الأيونات الأخرى (Na^+ & Cl^-) فتبقى متأينة فى المحلول وتكون محصلة التعادل عبارة عن محلول (NaCl) المتعادل ، ومن منحنى معايرة 100 مل من HCl تركيزه (0.1N) مع NaOH تركيزه (0.1N) نجد أن قيمة pH في بداية المعايرة تساوي (1.0)و أثناء المعايرة نجد أن قيمة pH تزداد لأن تركيز أيون (H^+) يقل نتيجة التعادل مع أيون (OH^-) ليكون جزئي الماء وبذلك تزداد قيمة pH تدريجياً بعد كل إضافة من NaOH على محلول الحمض إلى أن نصل إلى نقطة معينة يحدث فيها زيادة مفاجأة لقيمة pHمن (4 . 10) وهذه التغير المفاجئ في قيمة الـ pH يعبر عن قفزة المعايرة ،وهي المنطقة التي تحدد الدليل المناسب الذي يستعمل في هذه المعايرة وفي هذا النوع

من المعايرات نجد أن دليل (الفينول نفثالين والميثيل البرتقالي) يصلحان كأدلة في هذه المعايرة ، ويتم رسم المنحنى برسم علاقة بين قيمة pH وحجم NaOH المضاف، والشكل (1 . 2. 6) يوضح منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

الشكل (1ـ6.2)



ومن منحنى المعايرة نلاحظ الآتي:

1 . تقع نقطة التكافؤ عند pH=7 لأن الملح الناتج NaCl محلوله متعادل.

2 . تتغير قيمة pH ببطء شديد في بداية المعايرة.

بالقرب من نقطة التعادل أو التكافؤ يحدث تغير كبير ومفاجئ من pH= 4 إلى pH=10 ويعرف هذا التغير المفاجئ (بقفزة المعايرة) ،وهي تو افق العمودي من المنحنى وهذه القفزة لها أهمية كبيرة إذ تقع في منتصف الخط العمودي

. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

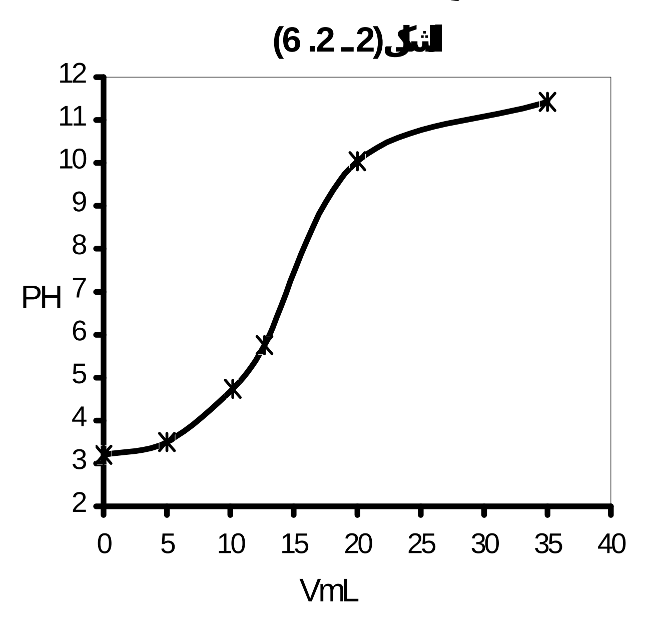
وكمثال على هذا النوع من المعايرات معايرة حمض CH_3COOH حمض الخليك حمض ضعيف مع قاعدة قوية NaOH هيدروكسيد الصوديوم والمعادلة الآتية توضح التفاعل:

$$CH_3COOH+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+H_2O$$

$$CH_3COO^-H^++Na^+Cl^- \longrightarrow CH_3COO^-Na^++H_2O$$

عند بداية المعايرة يتحول جزء من الحمض HOAC إلى ملح خلات الصوديوم (NaOAC) ثم يثبت المحلول المنظم وتزداد قيمة pH بصورة بطيئة وعند الاستمرار في عملية المعايرة تتغير النسبة بين تركيز (OAC^-) وتركيز (HOAC) إلى أن نصل إلى منتصف نقطة المعايرة فيصبح تركيز (OAC^-) يساوي تركيز (HOAC) وكذلك pka =pH ، وعند نقطة التكافؤ يوجد محلول (NaOAC) وهو محلول قاعدي أي قاعدة (برونستد) وتكون pH قاعدية ونتيجة لذلك وتعتمد على تركيز محلول الملح (NaOAC) وكما زاد تركيز الملح تزداد قيمة pH وتسمى المنطقة التي يرتفع فيها المنحنى بصورة بطيئة قبل نقطة التكافؤ بمنطقة المحلول المنظم (Buffer Solution) ومن خلال منحنى المعايرة يمكن اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة

، وعليه نجد أن مدى تغير الدليل يقع عند قيمة pH=7 إلى pH = 10 وهذا يتلاءم مع دليل الفينول نفثالين ، وفي الحقيقة لا يمكن استخدام دليل الفينول نفثالين في المحاليل المخففة التي تركيزها في حدود 10^{-3} مول/لتر، وسبب ذلك لأن نقطة تكافؤ معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية تكون قاعدية وكلما ضعف تركيز الحمض قلت Ka وزادة قيمة Kb ، حينذاك تكون نقطة التكافؤ أكثر قاعدية والشكل (2 ـ 2. 6) يوضح منحنى معايرة الحمض الضعيف مع القاعدة القوية



ومن خلال هذا المنحنى نلاحظ الآتي:

1. تقع نقطة التكافؤ في وسط قلوي ضعيف عند pH = 8.7 ويرجع ذلك لتميؤ الملح الناتج (NaOAC) خلات الصوديوم من اتحاد شق قلوي قوي مع شق حمضي ضعيف ولذلك نجد محلول الملح الناتج قلوي التأثير
2 . تقع قفزة المعايرة بين pH= 7 إلى pH= 10 وهي صغيرة بذلك يكون الجزء العمودي من المنحنى أقصر بكثير منه في معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية

. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

معادلة التفاعل

$$HCl+NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl+H_2O$$

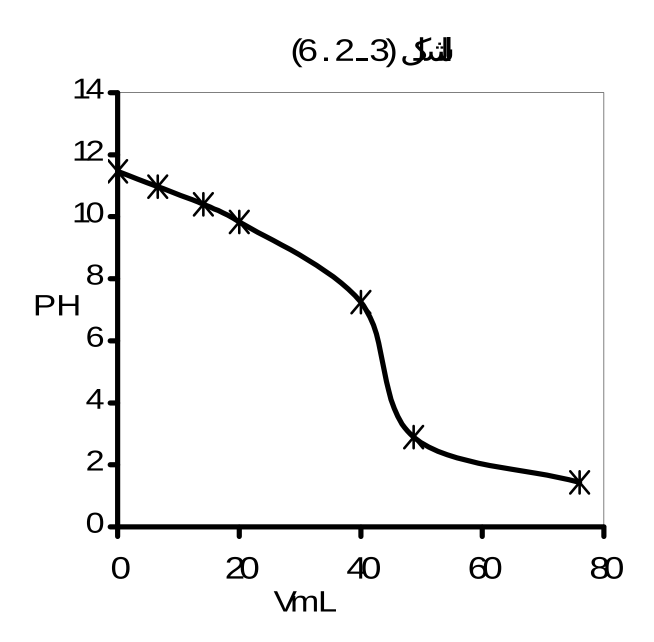
$$H^+Cl^-+NH_4^+oH^- \longrightarrow NH_4^+Cl^-+H_2O$$

$$NH_4^++H_2O \longrightarrow NH_3+H_3O^+$$

بالنسبة لمنحنى معايرة حمض قوي وقاعدة ضعيفة يشبه منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية ولكن منحنى الحمض القوي مع القاعدة الضعيفة يكون معاكساً لمنحنى الحمض الضعيف والقاعدة القوية والشكل (3 ـ **2. 6**) يوضح منحنى معايرة حمض HCl مع قاعدة NH_3 ، ونجد أن المنحنى في هذا النوع من المعايرات يبدأ من أعلى إلى أسفل ففي بداية المعايرة يحتوي المحلول على القاعدة الضعيفة فقط ثم يبدأ ملحها في الظهور مع بداية المعايرة فيكون المحلول أشبه بالمحلول المنظم أما عند نقطة التكافؤ أو التعادل فإن المحلول يحتوي على ملح القاعدة الضعيفة الذي يتعرض الشق الموجب للتميؤ الذي على أساسه تتحدد

درجة الحموضة pH وبعد نقطة التكافؤ تحدد قيمة pH بتركيز أيونات H^+ الزائدة أو الفائضة

الشكل (6.2_3)



ومن خلال هذا المنحنى يمكن أن نلاحظ الأتي:

1 . تقع نقطة التكافؤ في وسط حمضي ضعيف عند pH= 5.3 ويرجع ذلك إلى تميؤ الملح الناتج NH_4Cl والمكون من شق حمضي قوي وشق قاعدي ضعيف ولذا فإن محلوله حمضي .

2 . قفزة المعايرة صغيرة فهي تقع ما بين (pH=4 إلى pH= 6.5) وفي حالة معايرة قاعدة أضعف من محلول الأمونيا فإن قفزة المعايرة تضيق أكثر ويصعب اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة

3 . الدليل المناسب لهذه المعايرة حسب قفزة المعايرة هو دليل الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر

. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

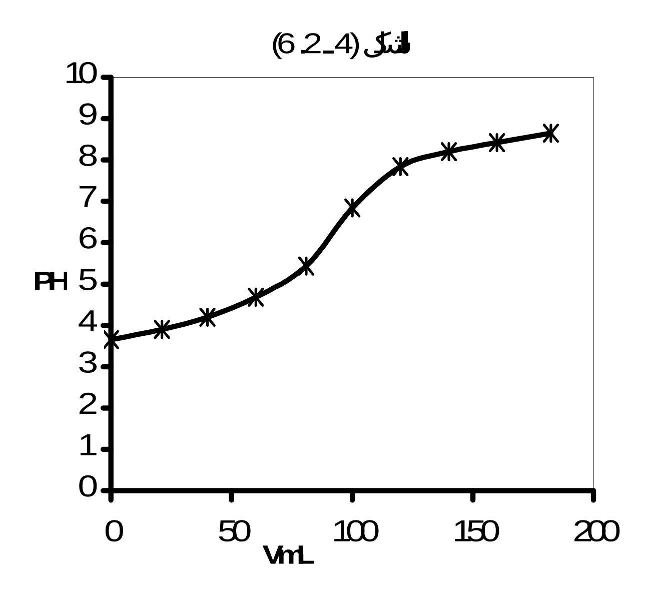
هذا النوع من المعايرات يعتبر من المعايرات الغير واضحة أو المرضية وكمثال على ذلك معايرة حمض الخليك CH_3COOH مع قاعدة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وعند رسم منحنى معايرة هذا النوع من المعايرات نلاحظ الآتي:

1. نقطة التكافؤ تقع عند (pH=7) أي وسط متعادل ويرجع ذلك إلى تميؤ الملح الناتج من خلات الأمونيوم (CH_3COONH_4) ، ولما كانت قيمة ثابت تأين حمض الخليك يساوي تقريباً ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم $Ka \sqcup Kb = 1.8 \times 10^{-5}$، فإن نقطة التكافؤ تقع عند (pH=7) ،ويمكن أن تقع نقطة التكافؤ عند pH آخر خلاف لـ pH=7 وفقاً لثابتي تأين كل من القاعدة والحمض الضعيفين

2 . التغير في الرقم الهيدروجيني قرب نقطة التكافؤ يكاد يكون غير ملاحظ لأن قفزة المعايرة

تقع بين pH=6.5 إلى pH=7 وهذا يؤدي إلى عدم وضوح قفزة المعايرة ، وهذا بدوره ينعكس على عدم التوفيق في اختبار دليل مناسب لهذه المعايرة ، والشكل (4 . 2. 6) يوضح منحنى

هذه المعايرة.



. معايرة الأحماض متعددة القاعدية مع قاعدة قوية:

ما معنى أحماض متعددة القاعدية ؟

هي عبارة عن الأحماض الهيدروجينية التي تحتوي على أكثر من ذرة هيدروجين أي تحتوي على أكثر من بروتون ومنها الأحماض القوية والضعيفة من حمض الكبريتيك H_2SO_4 حمض قوي . حمض الفوسفوريك حمض ضعيف H_3PO_4 حمض الكربونيك حمض ضعيف H_2CO_3

ومن المعلوم أن الأحماض الضعيفة المتعددة القاعدية تتفكك على مراحل متتابعة ، ومن أكثر الأمثلة التي توضح ذلك التفكك حمض H_3PO_4 حمض الفوسفوريك ، أما في حالة الأحماض المتعددة القاعدة القوية فإن تفككها يتم على مرحلة واحدة ، وهذا بدروه لا يؤثر على طبيعة منحنيات المعايرة والتي يكون شكلها مماثلاً لما هو عليه في حالة الأحماض الأحادية القاعدية ، كما سلف وضحنا في معايرة حمض HCl مع NaOH فإن نقطة التكافؤ واحدة ، وحمض H_2SO_4 حمض تنائي القاعدية ومنحنى معايرته لا يتأثر لأنه حمض قوي وله نقطة تكافؤ واحدة أما في حالة حمض الفوسفوريك H_3PO_4 العديد القاعدية وهو حمض ضعيف فإن شكل منحنى المعايرة سيتأثر بالقيم النسبية لثوابت التفكك ومعروف أن هذا الحمض يتفكك على ثلاثة مراحل لكل مرحلة ثابت تفكك خاص به وعند قيمة pH تختلف من مرحلة إلى أخرى والمعادلات التالية توضح ذلك:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad Ka_1 = 7.5\times10^{-3}$$

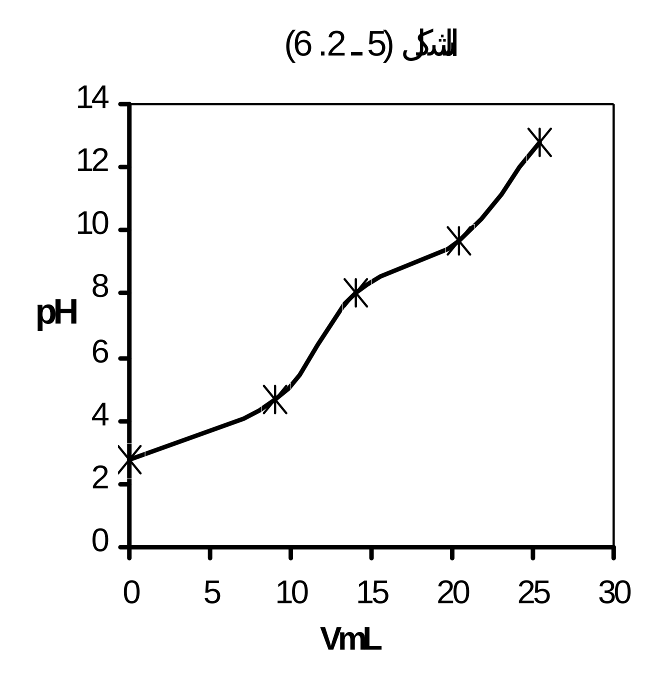
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--} \qquad Ka_2 = 6.2\times10^{-8}$$

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---} \qquad Ka_3 = 5\times10^{-13}$$

ويتصرف الحمض عند المعايرة مع قاعدة قوية مثل NaOH أوKOH كأنه مخلوط من ثلاثة أحماض أحادية القاعدية وعليه فنتوقع وجود ثلاثة نقاط تكافؤ وثلاثة قفزات معايرة والشكل (5 - 2. 6) يوضح منحنى معايرة

حمض H_3PO_4 مع قاعدة NaOH

الشكل (5ـ 6.2)



ومن خلال منحنى المعايرة نلاحظ الآتي:

1 . تقع نقطة التكافؤ الأولى عند pH=4.6 ، وتقع نقطة التكافؤ الثانية عند pH=9.7

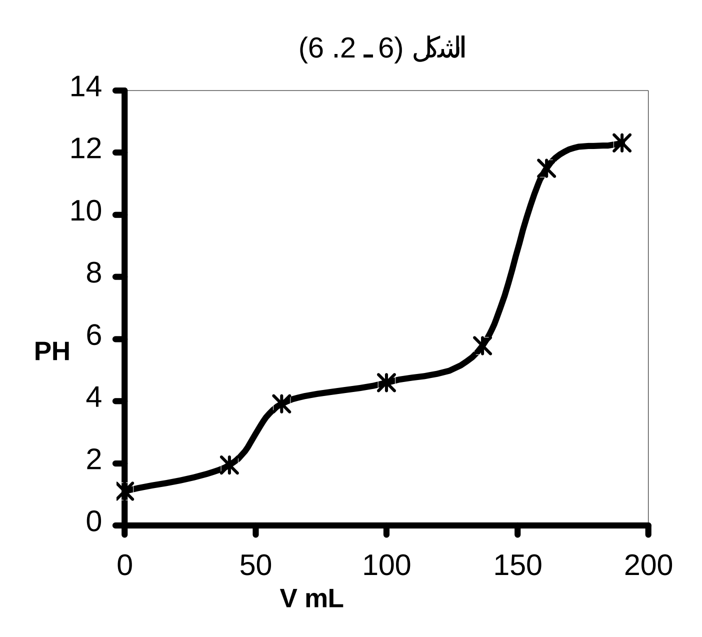
أمابالنسبة لنقطةالتكافؤ الثالثة فهي غيرواضحة بشكل تقريبي يمكن أن توجد عند pH=12.6

2 . نلاحظ بشكل عام أن جميع الانحناءات ليست حادة وبخاصة الثاني والثالث وهذا بدوره يؤثر على اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة وخاصة المرحلة الثالثة التي يبدو فيها منحنى التعادل منبسطاً وعليه فأن كل أدلة الحموضة والقلوية غير مناسبة لانه لايوجد دليل له مدي عمل تقع فيه نقاط التكافؤ الثلاثة لحمض الفوسفوريك

2. 6. 6. معايرات مخاليط ألاحماض و القواعد:

يمكن إجراء معايرة لمخاليط الأحماض أو القواعد على خطوات عند وجود اختلاف واضح في قوتها، ويجب أن يكون الاختلاف في قيم Ka أو K_b (ثابت تفكك الحمض او ثابت تفكك القاعدة) بصورة عامة لا يقل عن (10^4) حيث يتم معايرة الحمض القوي أولاً معطياً انكساراً في قيمة pH عند نقطة التكافؤ الاولي ويتبعه معايرة الحمض الضعيف ليحدث انكسار آخر في قيمة pHعند نقطة التكافؤ الثانية ، والشكل(6 . 2. 6) يوضح منحنى معايرة خليط مكون من حمض (CH_3COOH + HCl) مع قاعدة NaOH من خلال المنحنى نلاحظ إن يبقى محلول HOAc و NaCl عند نقطة التكافؤ HCl أي نقطة التكافؤ الأولى وعندئذ تصبح نقطة التكافؤ حمضية ، أما بعد نقطة التكافؤ فتثبت منطقة المحلول المنظم (OAc^-/HOAc) وهذا يؤدي إلى خفض الانكسار في قيمة pH لحمض HCl ثم يصبح الباقي من منحنى المعايرة مشابهاً تماماً لمنحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية أي معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم السالفة

الذكر.



ملاحظـة (1): عند معايرة خليط حمضـي لحمضـين قويين فإنـه لا يمكـن التفريق بينهما لأنـه سوف يحدث انكسار واحد في قيمة pH عند نقطة التكافؤ ويشير هذا الانكسار إلى الحمضين معاً ، كما يحدث الشيء نفسه عند معايرة خليط من حمضين ضعيفين وخاصة إذا كانت قيمة Ka لهذين الحمضين لا تختلف كثيراً وهذا بدوره ينطبق على القواعد.

ملاحظـة (2): عند معايرة خليط حمضي أو خليط قاعدي يجب استخدام دليلين في المعايرة ومدى كل منهما ينطبق مع التغير في قيمة pHبالنسبة لكل مكون من مكونات الخليط وهذا النوع من المعايرة لا يتم بدون استخدام دليلين لتوضيح نقاط النهاية (نقاط التكافؤ) الأولة والثانية الخاصة بكل مكون

2 .7. 1. رسم منحنيات معايرة الحموضـة والقلويـة:

تعتبر رسم المنحنيات من الدروس العملية المهمة جداً لما لهذه المنحنيات من أهمية في معايرة الحموضة والقلوية فيرسم المنحنيات يمكن تحديد الدليل المناسب لكل نوع من أنواع المعايرات وكذلك يمكن تحديد نقطة التكافؤ وأين تقع وتحديد قفزة المعايرة كل هذه الأشياء يتم تحديدها من خلال منحنى المعايرة ويتم رسم منحنى المعايرة برسم العلاقة بين قيمة pH وحجم الحمض أو القاعدة المضـافة حيث يمثل pH على المحور العمودي والحجم على المحورالأفقي، ويعتبر عملي رسم المنحنيات من الدروس العملية المهمة والبسيطة وخاصة في ظل وجود جهاز pH ميتر في المعامل ، وفي حالة عدم توفر الجهاز يتم حساب قيمة pH حسابياً وذلك بعد فهم الطريقة الحسابية من خلال دراستك للجزء النظري ويتم الرسم بتسجيل قيمة pH قبل بداية المعايرة يعني عند (0مل من الحجم المضـاف) ثم بعد ذلك يتم إضـافة الحمض أو القاعدة من السحاحة بمقدار يتراوح ما بين (2.5 ـ 5 مل) كإضـافة ثابتة ، ويتم أخذ قراءة قيمة pH عقب كل إضافة وتسجل قيمة pH المقابلة لكل حجم ونستمر في هذه العملية حتى نتعدى الحجم المأخوذ (حمض أو قلوي) الموجود في دورق المعايرة بحوالي 10مل أو أكثر تقريباً وذلك للحصول على منحنى واضح ، ولتطبيق ذلك

يتم إجراء معايرة بين محلول قياسي حمضي معلوم التركيز العياري أو المولاري مع ومحلول قياسي قاعدي معلوم التركيز المولاري أو العياري و المثال التالي يوضح عملية رسم منحنيات معايرات التعادل.

مثال. ارسم منحى معايرة 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) مع حمض الهيدروكلوريك (0.1N) عند أضافة الحجوم التالية (0 . 5 . 10 . 20 . 25 . 30 .40)

الخطوة الأولى:

حساب قيمة pH قبل إضافة حمض HCl عند إضافة 0.0 مل من حمض الهيدروكلوريك.

وبما أن المحلول المعايرهو قاعدة قوية فهي تفكك تفكك كاملا وعليه يمكن حساب قيمة pOH

$$\therefore \ pOH = -\log[OH^-] = -\log(0.1) = 1$$

ومنها يمكن حساب pH قبل أي إضافة كالأتي:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 1 = 14$$

$$pH = 14 - 1 = 13$$

الخطوة الثانية:

عند إضافة 5 مل من حمض HCl تتعادل مع5 مل من محلول NaOH بذلك يتبقي 20 مل من NaOH في المحلول

قيمة pH بعد إضافة 5 مل منHCl

يتم حساب تركيزNaOH الجديد بعد إضافة 5 مل منHCl أي حساب تركيزNaOH في30 مل كحجم كلي

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 20 = N_2 \times 30$$

$$N_2 = 0.066N = 0.067$$

$$pOH = -\log(0.067) = 1.173$$

$$pH = 14 - 1.173 = 12.827$$

الخطوة الثالثة:عند إضافة 10 مل من حمض HCl تتعادل مع10مل منNaOH ويتبقي15 مل منNaOHفي المحلول فيصبح الحجم الكلى 35 مل

يتم حساب تركيزNaOHفي الحجم الكلى الجديد

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 15 = N_2 \times 35$$

$$N_2 = 0.0428$$

$$pOH = -\log(0.0428) = 1.368$$

$$pH = 14 - 1.368 = 12.632$$

الخطوة الرابعة: عند إضافة 20 مل من HCl تتعادل مع 20 مل من NaOHويتبقى5 مل من NaOH في المحلول فيصبح الحجم الكلى 45 مل

يتم حساب تركيزNaOH الجديد في الحجم الكلى الجديد

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$
$$0.1 \times 5 = N_2 \times 45$$
$$N_2 = 0.0111$$
$$pOH = -\log(0.0111) = 1.954$$
$$pH = 14 - 1.954 = 12.04$$

الخطوة الخامسة: عند إضافة 24.5 مل من HCl تتعادل مع 24.5 من NaOH ويتبقي0.5 مل من NaOH في المحلول من فيصبح الحجم الكلى 49.5 مل.

تركيز NaOH الجديد في المحلول الكلى

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$
$$0.1 \times 0.5 = N_2 \times 49.55$$
$$N_2 = 1 \times 10^{-3}$$
$$pOH = -\log 1 \times 10^{-3} = 3$$
$$pH = 14 - 3 = 11$$

الخطوة السادسة: عند إضافة 25 مل من HCl تتعادل مع 25 مل من NaOH ويصبح المحلول متعادل ويتبقي 0 مل من NaOH ويصبح الحجم الكلى 50 مل ، عند هذه الخطوة تصبح قيمة pH=7

الخطوة السابعة: عند إضافة 25.5مل منHCl فأن 0.5 مل من الحمض تتبقى في المحلول ويصبح الحجم الكلى 50.5 مل ولم يتبقى أي مل منNaOH لهذا سوف نحسب قيمةpH للمحلول التي يعبرعنها بتركيز الحمض الجديد في المحلول الكلي

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$
$$0.1 \times 0.5 = N_2 \times 50.5$$
$$N_2 = 9.90 \times 10^{-4}$$

وهذا التركيز يعبر عن تركيز الحمض المتبقي في المحلول

$$[H^+] \equiv 9.90 \times 10^{-4}$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log 9.90 \times 10^{-4} = 3.00$$

لاحظ الذي حدث في هذه الخطوة السابعة عند إضافة 0.5 مل من الحمض للمحلول انخفاضه قيمة pHمن7 إلى3 وهذا سوف يكون ملاحظ من خلال المنحى.

الخطوة الثامنة: عند إضافة 30 مل من HCl فان5 مل من الحمض تتبقى في المحلول الكلي غير متعادل ويصبح الحجم الكلى 55 مل

تركيز HCl المتبقي في المحلول

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$
$$0.1 \times 5 = N_2 \times 55$$
$$N_2 = 9.09 \times 10^{-3}$$
$$\therefore\ 9.09 \times 10^{-3} \equiv [H^+]$$
$$\therefore\ pH = -\log 9.09 \times 10^{-3}$$

الخطوة التاسعة عند إضافة 40 مل من الحمض HCl فان 15 مل من الحمض تتبقي من غير تعادل في المحلول الكلي ويصبح الحجم الكلي 65 مل،

تركيز الحمض في الحجم الكلي $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$

$$0.1 \times 15 = N_2 \times 65$$

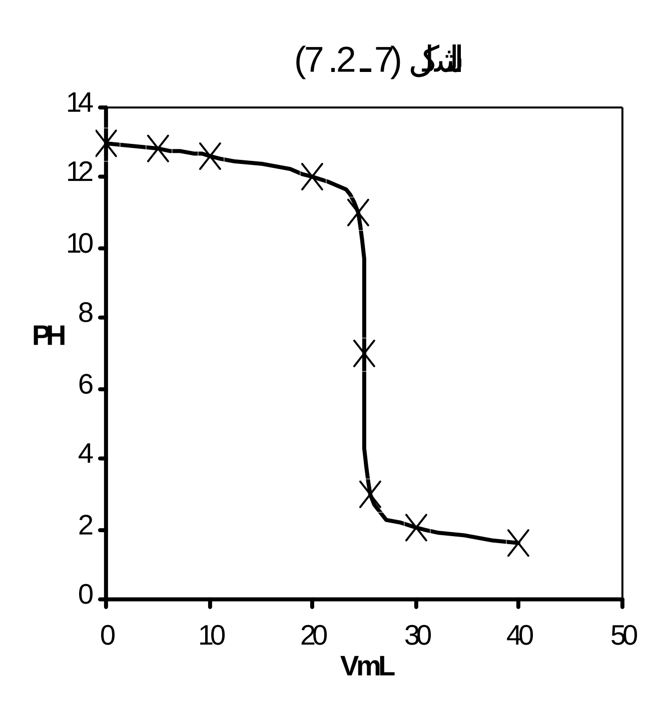
$$\therefore N_2 = 0.0230$$

$$\therefore [H^+] = 0.0230$$

$$\therefore pH = -\log 0.0230 = 1.638$$

بعد نقطة التكافؤ نلاحظ تغير طفيف في قيمة pH عقي كل إضافة من الحمض

وبعد حساب قيمة pH يتم رسم المنحى بين قيمة pH وتمثل على المحورالصادي،وحجم الحمض المضاف ويمثل على المحور السيني وبهذه الطريقة يمكن رسم منحى معايرة الحموضة والقلوية للأحماض الضعيفة و القوية والقواعد الضعيفة والقوية كما موضح في الشكل (7 .2 .7)



2 .8 .1. تطبيقات عملية على معايرات التعادل (التجارب العملية)

التجربة(1)

معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز مع محلول قياسي من الهيدروكلوريك 0.15N عياري.

الهدف من التجربة:

حساب عيارية وكمية هيدروكسيد الصوديوم والتركيز بالوحدات المختلفة في محلول العينة المجهولة بأستخدام دليل الميثيل البرتقالي والفينول نفثالين .

معادلة التفاعل

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) قياسي تركيزه 0.15N عياري .

والحصول على محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك بدقة صعب لأنه مادة قياسية ثانوية ولكي يستخدم كمحلول قياسي في المعايرة يتم ضبط عياريته،حيث يتم معايرته بواسطة محلول قياسي أولي مثل (Na_2CO_3) كربونات الصوديوم بأستخدام . دليل الميثيل البرتقالي

. محلول عينة مجهولة من هيدروكسيد الصوديوم.

. دليل فينول نفثالين.

. سحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية حجم 25 و 50 مل . دورق مخروطي سعة 250مل . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية

خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربةبالماء العادي ثم الماء المقطر.

ـ اغسل السحاحة بعد غسلها بالماء المقطر بكمية قليلة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المستعمل في المعايرة،للتخلص من قطرات الماء الملتصقة بجدارها من الداخل عند غسلها بالماء المقطر.

. إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم واظبط الحجم علي صفر التدريج ،ويجب التأكد من شيئين أحدهما امتلاء الجزء السفلي من السحاحة (ما تحت الصنبور) ، وثانيهما عدم وجود فقاعات هوائية داخل السحاحة .

. انقل بالماصة القياسية حجم من محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي 0.15N مقداره 25مل إلى الدورق المخروطي . أضف إلى الدورق قطرتين أو ثلاث من دليل الفينول نفثالين ولاحظ ماذا يحدث للمحلول .

ـ إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول NaOH من السحاحة علي الدورق المخروطي قطرة قطرة مع الرج المستمر،واستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول إلى اللون الوردي،وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_A .

. كرر الخطوات السابقة بعد أن تغسل دورق المعايرة جيداً بالماء العادي ثم المقطر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_B،اعد خطوات التجربة مستخدماً دليل الميثيل البرتقالي ثم قارن بين العيارية في حالة الدليلين.

الحسابات:

يتم حساب متوسط الحجم لهيدروكسيد الصوديوم(V_1)

$$\therefore V_1 = \frac{V_A + V_B}{2}$$

نفرض أن الحجم $= V_1 23.9$مل

عيارية هيدروكسيد الصوديوم $\because N_1 \times V_{1(base)} = N_2 \times V_{2(acid)}$

$$\therefore N_1 \times 23.9 = 0.15 \times 25$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.15 \times 25}{23.9} = 0.156 eq/L$$

حساب التركيز بالملجر ام/لتر (ppm) & وبالملجرام/5مل

$$Cg/L = N \times Eq.Wt$$

$$\because C_{(g/L)} = 0.156 \times 40 = 6.24 g/L$$

$$\therefore C_{(mg/L)} = 6.24 \times 1000 = 6240 mg/L$$

$$C_{(mg/5ml)} = \frac{C_{(mg/L)}}{200} = \frac{6240}{200} = 31.2 mg/5ml$$

التجربة (2)

معايرة محلول حمض H_2SO_4 مجهول التركيز باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (7500ميكرومكافي/50مل)

الهدف من التجربة:

حساب عيارية حمض الكبريتيك من ثم حساب التركيز بالميكروجرام /5مل وبالملجرام /50مل بأستخدام الميثيل البرتقالي

معادلة التفاعل

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول حمض الكبريتيك مجهول التركيز

. محلول قياسي تركيزه (5700 ميكرومكافئ/50مل) من هيدروكسيد البوتاسيوم

. الأدوات الزجاجية الخاصة بالمعايرة (نفس الأدوات المطلوبة في التجربة الأولى)

. دليل الميثيل البرتقالي أو الفينول نفثالين

خطوات التجربة:

. اغسل أدوات المعايرة الزجاجية بالماء العادي ثم الماء المقطر ،و يتم غسل السحاحة بكمية قليلة من محلول حمض الكبريتيك المستعمل في المعايرة ، ثم إملاء السحاحة بالمحلول حتى علامة الصفر مع ملاحظ عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة والتأكد من امتلاء الجزء السفلي (تحت الصنبور)

. خذ بالماصة 20 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي في دورق مخروطي ثم أضف إليه قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي

. إبدا عملية المعايرة بتنقيط محلول الحمض قطرة قطرة،حتى يتغير لون المحلول إلى اللون الأحمر(إي حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ) وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_A(حجم حمض الكبريتيك H_2SO_4)

كرر الخطوات السابقة بعد تنظيف الأدوات جيداً وعاير من جديد وسجل حجم حمض H_2SO_4 المستهلك من السحاحة وليكن V_B

يتم أخذ متوسط الحجم $\therefore V_1 = \frac{V_A + V_B}{2}$

ونفرض أنه V_1 تساوي 19.5مل .

. الحسابات:

حساب عيارية حمض الكبريتيك المجهول ويتم ذلك بأستخدام العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

بما أن تركيز محلول KOH بوحدة الميكرومكافئ/50مل لذلك يجب تحويلها إلى الوحدة الأساسية مكافي/لتر ويتم ذلك كالآتي

$$N_{(eq/L)} = \frac{7500 \mu eq / 50 ml \times 20}{10^6} = 0.15 eq / L$$

$$N_1 V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2(base)}$$

إذاً عيارية حمض

$$N_1 \times 19.5 = 0.15 \times 20$$

$$N_1 = \frac{0.15 \times 20}{19.5} = 0.153 eq / L$$

حساب التركيز بالنسبة لحمض الكبريتيك بـ (ميكروجرام/ 5 مل)

$$C_{(g/L)} = N \times Eq.Wt = 0.153 \times 49 = 7.497 g / L$$

$$C_{(\mu g/5ml)} = \frac{7.497 \times 10^6}{200} = 37485 \mu g / 5ml$$

حساب التركيز بالنسبة لحمض الكبريتيك بـ(ملجرام/ 50مل)

$$C_{(mg/50ml)} = \frac{C_{(g/L)} \times 1000}{20} = mg / 50ml$$

$$\therefore C_{(mg/50ml)} = \frac{7.497 \times 1000}{20} = 374.85 mg / 50ml$$

التجربة(3)

معايرة محلول مجهول التركيز لحمض الهيدروكلوريك HCl بواسطة محلول قياسي من محلول كربونات الصوديوم(1مللي مكافئ/5مل)

الهدف من التجربة:

تعيين عيارية وكمية حمض الهيدروكلوريك HCL بالوحدات المختلفة وذلك عند معايرته بواسطة محلول

قياسي أولى من كربونات الصوديوم.

معادلة التفاعل:

قبل كتابة معادلة التفاعل لابد من توضيح سلوك الكربونات في معايرات التعادل تعتبر كربونات الصوديوم Na_2CO_3 قاعدة برونستد التي تستخدم كمادة قياسية أولية لمعايرة محاليل الأحماض المجهولة وتتحلل كربونات الصوديوم مائياً علي خطوتين كما توضح المعادلات الاتية:

$$CO_3^{--} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad 1-........K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 2.1\times10^{-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2O + OH^- \qquad 2-........K_{b_2} = \frac{Kw}{K_{a2}} = 2.3\times10^{-8}$$

ويمكن معايرة كربونات الصوديوم لإعطاء نقاط نهاية نتيجة الإضافة التدريجية من البروتونات لتكوين HCO_3^- و CO_2

$$HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

$$HCl + NaHCO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O + NaCl$$

$$2HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2NaCl$$

المعادلة النهائية

أن عملية تحلل كربونات الصوديوم مائياً تتم بتحول الكربونات إلى البيكربونات وهذا التحول يعبر عن الخطوة الأولى في المعايرة وكما موضح في المعادلات السابقة وقيمة pH لمحلول الكربونات يتغير اثناء المعايرة من حوالي 11.5pH= إلى 8.3pH= ، وهذا المدى يطابق نفس المجال الذي يتغير فيه لون دليل الفينول نفثالين (من الأحمر إلى عديم اللون) لذلك يصلح هذا الدليل لتعيين نقطة التكافؤ الأولى(اي نقطة تحول الكربونات ألي بيكربونات)، لذلك فأن حجم الحمض المستهلك من السحاحة أثناء المعايرة يكافئ نصف كمية الكربونات فقط أي يكافئ نصف الحجم الكلي

$$V_{phph} \equiv \frac{1}{2} CO_3^{-2}$$

$V_{ph.ph}$ **تعني حجم** حمض الهيدروكلوريك المستهلك أثناء المعايرة من السحاحةعند أستخدام دليل(ph.ph)

وتتم الخطوة الثانية في عملية تحلل الكربونات عند إضافة مكافئ ثان من الحمض إلى محلول البيكربونات المتكونة،حيث تتحول البيكربونات المتكونة في الخطوة الأولى إلى كلوريد الصوديوم NaCl وثاني اكسيد الكربون CO_2 ، وماء H_2O أو(ثاني أكسيد الكربون الذئب في الماء وهو عبارة عن حمض الكربونيك H_2CO_3 ، إن التغير في قيمة pH في هذه الخطوة يتراوح ما بين pH $= 8.3$ إلى pH $= 3.8$ وهذا المدى يطابق المجال الذي يتغير فيه لون دليل الميثيل البرتقالي (من الأصفر إلى الأحمر) لذلك يمكن استخدام هذا الدليللتحديد نقطة التكافؤ الثانية وإذا أستخدم دليل الميثيل البرتقالي في هذه المعايرة مباشرة، فإن حجم حمض الهيدروكلوريك HCl المستهلك من السحاحة يكافئ كل كمية الكربونات في المحلول

$$V_{M.O} \equiv CO_3^{-2}$$

$V_{M.O}$ تعني حجم حمض الهيدروكلوريك المستهلك أثناء المعايرة من السحاحةعند أستخدام دليل(M.O)

من خلال ذلك يتضح لنا بأن دليل الفينول نفثالين يمكن أستخدامه عملياً لمعرفة نقطة التكافؤ بصورة تقريبية ، للاسباب التالية:

السبب الاول إن هذا الدليل حساس تجاه غاز ثاني أكسيد الكربون مما يؤدى ألي الثأثير علي تحديد نقطة التكافؤ بدقه ولتخلص من ثاني أكسيد الكربون يتم تسخين محلول الكربونات قبل أجراء عملية المعايرة

السبب الثاني دليل الفينول نفثالين يعطي نصف الحجم الكلي من الحمض اللازم لمعادلة كل الكربونات

. المواد والأدوات المطلوبة :

. محلول قياسي من كربونات الصوديوم 0.1 N عياري

. محلول حمض الهيدروكلوريك مجهول التركيز

. دليل الفينول نفثالين و دليل الميثيل البرتقالي

. السحاحة وحامل السحاحة . ماصة قياسية حجم 25 مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية . سخان كهربائي

خطوات التجربة :

. خذ بالماصة 25مل من محلول كربونات الصوديوم القياسي في دورق مخروطي وسخن المحلول حت درجة الغليان وذلك للتخلص من ثاني أكسيد الكربون.

ـ أضف إلى الدورق المخروطي وبه محلول الكربونات قطرتين من دليل فينول نفثالين ولاحظ تغير لون المحلول إلى اللون الأحمر

. إملاء السحاحة بمحلول حمض الهيدروكلوريك المجهول وأضبط المحلول على صفر التدريج مع ملاحظة عدم وجود أي فقاعات هواء في السحاحة وأمتلاء الجزء السفلي من السحاحة (ما تحت الصنبور)

. إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول الحمض من السحاحة على الدورق المخروطي قطرة قطرة مع الرج المستمر، وعندما تقترب من نقطة التكافؤ فيجب أن تكون الإضافة بطيئة جداً واستمر في إضافة الحمض قطرة قطرة ببطء حتى يتغير لون المحلول من الأحمر إلى عديم اللون ، وسجل الحجم المستهلك من الحمض وليكن V_1

. كرر الخطوات السابقة مع استبدال دليل الفينول نفثالين بدليل الميثيل البرتقالي . ولاحظ لون المحلول في حالة هذا الدليل (المحلول لونه أصفر) وعاير المحلول بإضافة محلول الحمض من السحاحة حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ أي (حتى يتغير لون المحلول من الأصفر إلى الأحمر) وسجل الحجم المستهلك من الحمض وليكن V_2

الحسابات:

حساب عيارية حمض الهيدروكلوريك HCl في حالة دليل الفينول نفثالين ودليل الميثيل البرتقالي

عند أستخدام دليل phph نجد إن حجم حمض HCl المستهلك من السحاحة يكافئ نصف الكربون فقط.

$$\because\ V_{1(HCl)} \equiv \frac{1}{2} CO_3^{-2}$$

$$\therefore\ 2V_{1(HCl)} \equiv CO_3^{-2}$$

$$N_1 \times V_{1(HCl)} = N_2 \times V_{2(CO_3^{-2})}$$

$$N_1 \times (2V_1) = 0.1 \times 25$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 25}{2V_1} = eq/L$$

عند أستخدام دليل MO نجد إن حجم حمض HCl المستهلك من السحاحة يكافئ كل الكربونات

$$V_{HCl} \equiv CO_3^{-2}$$

$$N_1 \times V_{1(HCl)} = N_2 \times V_{2(CO_3^{-2})}$$

$$N_1 \times V_1 = 0.1 \times 25$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 25}{V_1} = eq/L$$

ملاحظة:يجب إن تكون العيار ية في حالة الدليلين تقريباً متساوية .

حساب التركيز بالجرام /5مل

$$Cg/L_{(HCl)} = N \times eq.Wt$$

$$Cg/L_{(HCl)} = N \times 36.5 = g/L$$

$$Cg/5ml = \frac{N \times Eq.Wt}{200} = g/5ml$$

حساب التركيز بالملي مكافئ / $\frac{1}{10}$لتر

$$N_{meq/\frac{1}{10}L} = \frac{N_{eq/L} \times 10^3}{10} = meq/\frac{1}{10}L$$

تجربة (4) :

تعيين التركيز المئوي لحمض الخليك التجاري وذلك عند معايرته مع محلول قياسي تركيزه (0.1N) لهيدروكسيد الصوديوم الهدف من التجربة :

تعيين النسبة المئوية لحمض الخليك في حمض الخليك التجاري وحساب كمية الحمض بالوحدات المختلفة.

معادلة التفاعل: $CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$

المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي (0.1N) من هيدوركسيد الصوديوم محضر بدقة .

. مل من محلول حمض الخليك التجاري يتم وزنها بدقة (وزنة عينة الحمض 2.20 جم) تقريباً

(يجب التأكد من الوزن جيداً عند إجراء هذه التجربة عملياً في المعمل)

. دليل الفينول نفثالين .

. السحاحة . ماصة سعة 25مل . دورق مخروطي . دورق قياسي سعة 500مل . كأس سعة 400مل . ساق زجاجية .

خطوات التجربة :

. نظف أدوات التجربة بالماء المقطر جيداً

. خفف الحجم المأخوذ من حمض الخليك التجاري (2 مل) في الدورق القياسي سعة 500مل حتى العلامة ثم ترج المحلول جيداً

. أنقل بالماصة 25مل من محلول الحمض المخفف إلى دورق المعايرة (الدورق المخروطي) ثم أضف قطرتين من دليل الفينول نفثالين لدورق المعايرة.

. إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي وأضبط على صفر التدريج ودائماً تأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة .

. إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة مع الرج على محلول الحمض المجهول حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حتى يتغير لون المحلول إلى اللون الأحمر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_1) ولنفرض أنه يساوي $V_1 = 26.5ml$

. كررعملية المعايرة مرة أخرى وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_2)

ولنفرض أنه يساوي $V_2 = 26.10ml$

الحسابات:يتم حساب متوسط الحجم المستهلك من السحاحة (حجم هيدوركسيد الصودويوم)

$$V_{(NaOH)} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$V_{(NaOH)} = \frac{26.5 + 26.10}{2} = 26.3ml$$

حساب عيارية الحمض

$$N_1 \times V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2(Base)}$$

$$N_1 \times 25 = 0.1 \times 26.3$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 26.3}{25} = 0.105 eq/L$$

التركيز بالملي مكافئ/0.5مل

$$\because N_{(meq/0.5ml)} = \frac{N_{(eq/L)} \times 10^3}{2000}$$

$$\therefore N_{(meq/0.5ml)} = \frac{0.105 \times 1000}{2000} = 0.0525 meq/0.5ml$$

حساب النسبة المئوية للحمض في العينة التي وزنها (2.20 جرام)

عدد مللي مكافئات الحمض في 25 مل = الحجم × العيارية

$$equiv = 25 \times 0.105 = 2.625 mequiv$$

وزن الحمض بالملجرام=عدد المكافئات× الوزن المكافئ

$$Wt_{(mg)} = equiv \times Eq.Wt$$

$$Wt_{(mg)} = 2.625 \times 60 = 157.5 \text{ mg}$$

$$Wt_{(g)} = \frac{2.625 \times 60}{1000} = 0.1575 g$$

$$\% = \frac{0.1575}{2.20} \times 100 = 7.159 \%$$

التجربة (5)

معايرة الأحماض متعددة البروتون (متعددة القاعدية) تعيين عيارية محلول من حمض الفوسفوريك عند معايرته مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.

معادلة التفاعل. $3NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$

الهدف من التجربة :

تعيين عيارية حمض الفوسفوريك حمض ضعيف ومتعدد القاعدية وتوضيح هذا النوع من المعايرات كيف تتم وتوضيح الفرق بينها وبين الأحماض القوية المتعددة البروتون أو متعددة القاعدية والأحماض أحادية البروتون .

. المواد والأدوات المطلوبة :

. محلول حمض الفوسفوريك مجهول التركيز .

. محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم يحضر هذا المحلول بأذابة $10^5 \times 3.00$كجم في كل 0.005 لتر ماء مقطر

. دليل الفينول نفثالين ودليل الميثيل البرتقالي .

. السحاحة . ماصة سعة 20مل . دورق مخروطي . دورق قياسي سعة 500مل . كأس سعة 400مل . ساق زجاجية.

خطوات التجربة:

ـ نضف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر، ثم إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي وأضبط المحلول على تدريج الصفر ، وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة والتأكد أيضاً من أن الجزء السفلي للسحاحة ممتلىء بالمحلول .

ـ بأستخدام الماصة خذ 20مل من محلول حمض الفوسفوريك المجهول التركيز في دورق مخروطي ، ثم

أضف إلى الدورق قطرتيين من دليل الفينول نفثالين .

. أبدا عملية المعاير بتنقيط محلول هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر، واستمر في عملية المعايرة حتى يتغير لون المحلول في دورق المعايرة من عديم اللون إلى اللون الأحمر أي حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى سجل الحجم المستهلك من السحاحة (حجم هيدروكسيد الصوديوم القياسي) وليكن V_1

ـ كرر نفس الخطوات السابقة ولكن استخدم دليل الميثيل البرتقالي بدلاً من الفينول نفثالين وعاير حتى الوصول إلى نقطة النهاية(نقطة التكافؤ الثانية) وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_2

الحسابات:

الخطوة الاولي في عملية الحسابات هي معرفة تركيز المحلول القياسي المستخدم في المعايرة

$$\because Wt = 3.00 \times 10^{-5} kg / 0.005 L$$

$$\therefore Wt = 3.00 \times 10^{-5} \times 200 \times 10^{3} = 6 g/L$$

$$\therefore N_{eq/L} = \frac{Wt_g \times V_L}{Eq.Wt} = \frac{6 \times 1}{40} = 0.15 eq/L$$

عند استخدام دليل الفينول نفثالين نجد أن حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة يكافئ ثلثي الحجم الكلي اللازم لمعادلة كل الحمض في العينة المجهولة والمعادلة التالية توضح هذا الخطوة.

$$2NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

عند أستخدام دليل الفينول فثالين $V_{(ph.ph)} \equiv \frac{2}{3} H_3PO_4$

$V_{(ph.ph)}$ تعني حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك أثناء المعايرة من السحاحةعند أستخدام دليل(ph.ph).......(حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي يكافئ كل الحمض = $\frac{3}{2} \times V_{(ph.ph)}$)

$$\therefore \frac{3}{2} \times V_{(ph.ph)} \equiv H_3PO_4$$

عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي نجد أن حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة يكافئ ثلث الحجم الكلي اللازم لمعادلة كل الحمض المجهول والمعادلة التالية توضح هذه الخطوة.

$$NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي $V_{(ph.ph)} \equiv \frac{1}{3} H_3PO_4$

$V_{(M.O)}$ ***تعني حجم*** هيدروكسيد الصوديوم المستهلك أثناء المعايرة من السحاحةعند أستخدام دليل(M.O).......(حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي يكافئ كل الحمض = $3 \times V_{(M.O)}$)

$$\therefore 3 \times V_{(M.O)} \equiv H_3PO_4$$

مما سبق نلاحظ أنه يمكن استخدام أي من الدليلين في هذه المعايرة ويتم حساب العيارية حسب كل دليل كما هو موضح سابقاً في فقرة الحسابات

عيارية حمض الفوسفوريك في حالة استخدام دليل الفينول نفثالين:

$$N_1 \times V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2(Base)}$$

$$\because\ N_1 \times 20 = 0.15 \times \frac{3}{2} V_2$$

$$\therefore\ N_1 = \frac{0.15 \times \frac{3}{2} V_2}{20} = eq/L$$

عيارية حمض الفوسفوريك في حالة استخدام دليل الميثيل البرتقالي:

$$N_1 \times V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2(Base)}$$

$$\because\ N_1 \times 20 = 0.15 \times 3 V_2$$

$$\therefore\ N_1 = \frac{0.15 \times 3 V_2}{20} = eq/L$$

تجربة(6)

معايرة خليط من كربونات وبيكربونات الصوديوم مع محلول حمض هيدروكلور يك القياسي

الهدف من التجربة:

تعين العيارية والنسبة المئوية لكلا من كربونات وبيكربونات الصوديوم في محلول خليط مجهول التركيز

تتم معايرة محلول خليط الكربونات والبيكربونات مع محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي علي مرحلتين يستخدم دليل الفينول نفثالين لتعين نقطة النهاية الأولى في المرحلة الأولى (مرحلة تحول الكربونات إلى بيكربونات)

$$NaCO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

. عند أستخدام دليل (ph.ph)

(حجم حمض الهيدروكلوريك في هذه المرحلة يكافئ نصف الكربونات في الخليط المجهول فقط)

$$V_{(ph.ph)} \equiv \frac{1}{2} CO_3^{-2}$$

ويستخدم دليل الميثيل البرتقالي لتعين نقطة النهاية الثانية في المرحلة الثانية

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2CO_3$$

المعادلة النهائية: $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2CO_3$

لاحظ إن حمض الكربونيك هو عبارة ثاني اكسيد الكربون الذائب في الماء بذلك يمكن كتابة المعادلة علي النحو التالي: $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$

. عند أستخدام دليل (MO)

(حجم حمض الهيدروكلوريك في هذه المرحلة يكافئ كل الكربونات+كل البيكربونات في الخليط المجهول)

$$V_{(M.O)} \equiv CO_3^{-2} + HCO_3^{-1}$$

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك تركيزه(91.25mg/25ml)

. محلول عينة مجهولة تحتوي على خليط كربونات وبيكربونات الصوديوم
. دليل الفينول نفثالين ودليل الميثيل البرتقالي
. السحاحة . حامل السحاحة . ودورق المعايرة سعة 250ml . كأس سعة 400 مل ماصة قياسية25مل . ساق زجاجية
. خطوات التجربة:
. زن بدقة (1.5جم) من نموذج الخليط المجفف عند درجة حرارة $110C^{o}$ لمدة ساعة.
. انقل الوزنة إلى كأس سعة 400 مل تم تذاب العينة في كمية قليلة من الماء المقطر تم انقل محلول العينة كمياً إلى دورق قياسي سعة 250مل وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلامة ثم رج الدورق جيداً لكي يتجانس المحلول
ـ انقل الماصة 25مل من محلول الخليط إلى دورق المعايرة (الدورق المخروطي) تم أضف إلى الدورق قطرتين من دليل الفينول نفثالين ، ولاحظ لون المحلول
ـ إملاء السحاحة بمحلول الحمض القياسي (محلول حمض الهيدروكلوريك) وأضبط المحلول على صفر التدريج ويجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة
. عاير محلول الخليط بتنقيط محلول الحمض من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر، أستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول (من اللون الأحمر إلى عديم اللون) سجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_1مل)
. على نفس المحلول في الدورق المخروطي (دورق المعايرة) أضف قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي ولاحظ لون المحلول،واستمر في المعايرة بتنقيط المحلول القياسي على محلول الخليط قطرة قطرة حتى يتغير لون المحلول من الأصفر إلى البرتقالي ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_2مل) علماً بأن حجم الميثيل البرتقالي يحسب من بداية المعايرة (أى من صفر التدريج)
أعدعملية المعايرة مرةً آخرى بأتباع نفس الخطوات السابقة
الحسابات: الخطوة الاولي هي معرفة تركيز المحلول القياسي الحمضي المستخدم في المعايرة

$$\because \ Cg/L = N \times Eq.Wt$$

$$\therefore \ N = \frac{\frac{91.25_{mg/25ml}}{10^3} \times 40}{36.5} = 0.1eq/L$$

حساب متوسط الحجم في حالة كل دليل .
حساب متوسط حجمHCl في المرحلة الأولى (في حالة دليل الفينول نفثالين)
(وهذا يمثل الحجم الذي يكافئ نصف الكربونات)

$$V_{(ph.ph)} = \frac{V_1 + V_3}{2}$$

حساب متوسط حجم HCl في المرحلة الثانية (في حالة دليل الميثيل البرتقالي)

(وهذا يمثل الحجم الذي يكافئ كل الكربونات+كل البيكربونات)

$$V_{(MO)} = \frac{V_2 + V_4}{2}$$

حساب عيارية الكربونات:

حجم HCl الذي يكافئ كل الكربونات $2 \times V_{(ph.ph)} \equiv CO_3^{-2}$

$$N_1 \times V_{1\,(acid)} = N_2 \times V_{2\,(Base)}$$

$$0.1 \times 2V_{1(HCl)} = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.1 \times 2V_{1(HCl)}}{25} = eq/L$$

حساب عيارية البيكربونات:

حجم HCl الذي يكافئ البيكربونات $V_{2(M.O)} - 2V_{1(ph.ph)} \equiv HCO_3^{-1}$

$$N_1 \times V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2\,(Base)}$$

$$0.1 \times (V_2 - 2V_1)_{HCl} = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.1 \times (V_2 - 2V_1)_{HCl}}{25} = eq/L$$

حساب النسبة المئوية لكلاً من (الكربونات والبيكربونات)

$$\%Na_2CO_3 = \frac{2V_{1(HCl)} \times 0.1 \times \frac{Eq.Wt_{(Na_2CO_3)}}{10^3}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

$$\%NaHCO_3 = \frac{(V_2 - 2V_1)_{(HCl)} \times 0.1 \times \frac{Eq.Wt_{(NaHCO_3)}}{10^3}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

ملاحظة:

يمكن إجراء هذه التجربة بصورة منفصلة (أي تتم المعايرة في خطوتين) ويتم ذلك بأخذ 25 مل في حالة دليل الفينول فثالين ثم يتم تنظيف الدورق المخروطي جيداً بالماء المقطر و بقليل من محلول الخليط ثم نأخذ 25مل جديدة من الخليط في حالة دليل الميثيل البرتقالي ،وتتبع هذه الطريقة عندما تكون نسبة الكربونات في الخليط أعلي من نسبة البيكربونات وخطوات هذه الطريقة تتم كالآتي:

1ـ يتم معايرة حجم معلوم من محلول الخليط (25مل) مع حمضHClالقياسي بأستخدام دليل الميثيل

البرتقالي لتميز نقطة نهاية التفاعل حجم الحمض= V_1

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

2 . ثم بعد ذلك يضاف حجم معلوم (25مل) من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) الخالي من CO_2 الي جزء آخر مساو ى لحجم محلول الخليط السابق حيث يعمل محلول هيدروكسيد الصوديوم علي تحويل كل البيكربونات الي كربونات

$$HCO_3^{-} + OH^{-} \longrightarrow CO_3^{--} + H_2O$$

وبعد ذلك يضاف محلول%10كلوريد الباريوم،(10مل تقريبا)الي المحلول الساخن لترسيب الكربونات علي هيئة كربونات باريوم وعندئذ يتم معايرة الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم مع HClالقياسي بأستخدام دليل الفينول فثالين حجم الحمض المستهلك= V_2

3 يتم معايرة محلول البلانك حيث يتم أخذ 25مل من الماء المقطر و 25مل من NaOHالقياسي و 10مل من $BaCl_2$ ومعايرته مع حمضHCl القياسي بأستخدام دليل الفينول فيثالين حجم الحمض المستهلك= V_3

الحسابات:

V_1حجم الخطوة1 يمثل حجم الحمض القياسي اللازم لتقديرالقلوية الكلية (CO_3^{--} + HCO_3^{-})

V_2حجم معايرة الزيادة من NaOH

V_3حجم معايرة البلانك

أذا V_1 تمثل حجم الحمض اللازم لتقدير القلوية الكلية (HCO_3^{-} + CO_3^{--})

V_4 تمثل حجم الحمض اللازم لتقدير البيكربونات فقط $V_4 = V_2 - V_3$

V_5 تمثل حجم الحمض اللازم لتقدير الكربونات فقط $V_5 = V_1 - V_4$

تجربة (7)

معايرة خليط من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك بواسطة محلول قياسي قاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم (0.15M مولاري).

الهدف من التجربة:

تعيين مولارية كلاً من حمض البكرتيتك و حمض الفوسفوريك والتركيز بالجرام/ لتر والوحدات الاخرى وتتم المعايرة بأستخدام دليلين (دليل الفينول فثالين ودليل الميثيل البرتقالي)وهذه المعايرة تتم على مرحلتين

المرحلة الأولى (في حالة أستخدام دليل الفينول نفثالين)

المرحلة الثانية (في حالة أستخدام دليل الميثيل البرتقالي)

المرحلة الأولى:عند استخدام دليل الفينول فثالين نجد أن حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك من السحاحة يكافئ كل الكبريتيك وثلثي الفوسفوريك ومعادلات التفاعل توضح ذلك

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

من المعادلة نجد أن حمض الكبريتيك يتأين في خطوة واحدة لأنه حمض قوي بالرغم من وجود بروتونين بذلك نجد أن هذا الحمض في المعايرة يعطي نقطة نهاية واحدة لأن يتأين البروتون الأول تماماً (أي تأين تام) ويتبع ذلك تأين للبروتون الثاني تأين تام لأنه يعتبر بروتون حمض قوي أيضاً.

نجد أن حمض الفوسفوريك يتفكك في هذه المرحلة في خطوتين حيث يتأين البروتون الأولى ليعطي ملح فوسفات أحادي البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين تم يتبع ذلك تأين البروتون الثاني ليعطي ملح فوسفات ثنائي البوتاسيوم أحادي الهيدروجين وهذا يمثل ثلثي الحمض والذي تظهره المرحلة الأولى عند استخدام دليل الفينول فثالين.

$$H_3PO_4 + KOH \longrightarrow KH_2PO_4 + H_2O$$

$$KH_2PO_4 + KOH \longrightarrow K_2HPO_4 + H_2O$$

$$V_{1(NaOH)} \equiv H_2SO_4 + \frac{2}{3} H_3PO_4$$

المرحلة الثانية :

عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي نجد أن حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك من السحاحة يكافئ كل الكبريتيك وثلث الفوسفوريك ومعادلات التفاعل في هذه المرحلة توضح ذلك:

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

حمض الكبريتيك في هذه الخطوة أيضاً يتأين في خطوة واحدة كما في المرحلة الأولى

في هذه المرحلة نجد أن يحدث تأين لبروتون واحد من بروتونات الحمض فقط ليعطي ملح فوسفات ثنائي الهيدروجين أحادي البوتاسيوم وهذه يظهر تأين ثلث الحمض فقط في هذه المرحلة

$$H_3PO_4 + KOH \longrightarrow KH_2PO_4 + H_2O$$

$$V_{2(NaOH)} \equiv H_2SO_4 + \frac{1}{3} H_3PO_4$$

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك مجهول التركيز .

. محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم (0.15 M)

. دليل الفينول نفثالين ودليل الميثيل البرتقالي .

. السحاحة. حامل السحاحة . ودورق المعايرة (دورق المخروطي) . ساق زجاجية . ماصة سعة 20مل . ماصة سعة 25 مل . ساق زجاجية . كأس سعة 400ml

خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر ويتم غسل السحاحة بقليل من محلول هيدوكسيد البوتاسيوم.

. بعد تنظيف السحاحة إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي واضبط المحلول على صفر التدريج . وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة

ـ بالماصة خذ (25 مل) من محلول الخليط الحمضي في دورق المعايرة،تم أضف إلى الدورق المخروطي قطرتين من دليل الفينول نفثالين

ـ عاير محلول الخليط الحمضي بتنقيط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يتغير لون المحلول من عديم اللون إلى الأحمر وسجل الحجم المستهلك وليكن V_1 وهو الحجم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ (نقطة النهاية)

. نظف الدورق المخروطي بالماء المقطر جيداً تم بقليل من محلول الخليط الحمضي

. تم بواسطة الماصة خذ 25 مل من محلول الخليط الحمضي في دورق المعايرة (دورق المخروطي) تم أضف قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي .

ـ أضبط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم على صفر التدريج في السحاحة ، تم ابدأ بعملية المعايرة بتنقيط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر عقب كل قطرة واستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول من الأحمر إلى الأصفر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_2 وهو الحجم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ (نقطة النهاية).

أعد نفس الخطوات السابقة وسجل الحجم المستهلك في حالة كل دليل وليكن V_3 في حالة دليل الفينول نفثالين و V_4 في حالة دليل الميثيل البرتقالي

الحسابات

حساب متوسط الحجم المستهلك في حالة دليلين

الحجم المستهلك في حالة دليل الفينول نفثالين

$$V_{(KOH)} = \frac{V_1 + V_3}{2}$$

الحجم المستهلك في حالة دليل الميثيل البرتقالي

$$V_{(KOH)} = \frac{V_2 + V_4}{2}$$

حساب مولارية كلاً من حمض الكبريتيك والفوسفوريك

$$H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_3PO_4 + 3KOH \longrightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$

من معدلات التفاعل نجد أن 2 مول من هيدروكسيد البوتاسيوم تكافئ 1مول من حمض الكبريتيك و3 مول من هيدروكسيد البوتاسيوم تكافئ 1مول من حمض الفوسفوريك،ولكي نستطيع حساب مولارية كلاً من الحمضين لابد أن يتساوى عدد مللي مولات الحمض مع عدد مللي مولات القاعدة.

مولارية حمض الكبريتيك

$$M_1 \times V_{1(acid)} = M_2 \times V_{2(Base)}$$

$$2mol \equiv 1mol$$

$$2(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

مولارية حمض الفوسفوريك

$$M_1 \times V_{1(acid)} = M_2 \times V_{2(Base)}$$

$$3mol \equiv 1mol$$

$$3(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

$$M_{1(acid)} = \frac{M_2 \times V_2}{3V_1}$$

توضيح كيفية حساب الحجم اللازم لمعادلة كل الكبريتيك وكل الفوسفوريك:

$$\because V_{1(KOH)} \equiv \frac{2}{3}H_3PO_4 + H_2SO_4 \text{.......ph.ph}$$

$$\because V_{2(KOH)} \equiv \frac{1}{3}H_3PO_4 + H_2SO_4 \text{.......M.O}$$

حجم هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يكافئ الكبريتيك:

$$2V_2 - V_1 \equiv H_2SO_4$$

$$2V_2 \equiv 2 \times \frac{1}{3}H_3PO_4 + 2H_2SO_4$$

$$V_1 \equiv \frac{2}{3}H_3PO_4 + H_2SO_4$$

$$\therefore 2V_2 - V_1 \equiv H_2SO_4$$

حجم هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يكافئ الفوسفوريك

$$3V_1 - 3V_2 \equiv H_3PO_4$$

$$V_1 \equiv 3 \times \frac{2}{3}H_3PO_4 + 3H_2SO_4$$

$$V_2 \equiv 3 \times \frac{1}{3}H_3PO_4 + 3H_2SO_4$$

$$\therefore 3V_1 - 3V_2 \equiv H_3PO_4$$

بعد حساب المولارية لكلاً من الحمضين يمكن حساب التركيز بالجرام /لتر من القانون التالي:

$$C_{g/L} = M \times Mol.Wt$$

ملاحظة:

في معايرات الحموضة والقلوية وعند استخدام المحاليل القياسية بالتركيز المولاري (mol/L) فإن عدد المولات الذي تعبرعنه معادلات التفاعل الموزونة مهم لأنه يدخل في عملية الحسابات لحساب مولارية المحلول المجهول وكما سبق وأوضحنا في معايرة خليط حمض الكبريتيك والفوسفوريك بواسطة محلول قياسي من

هيدروكسيد البوتاسيوم.

2. 9. 1. امثلة محلولةعلي معايرات التعادل:

1 . أخذ 5مل من حمض الفوسفوريك التجاري ثم خففت في دورق قياسي حجمه (xمل) ثم حللت 50 مل منها عن طريق المعايرة بأستخدام محلول قياسي من NaOH، حضر هذا المحلول بإذابة (0.004 كجم) من هيدروكسيد الصوديوم في حجم 1000مل ماء مقطر، وبعد انتهاء المعايرة والوصول إلي نقطة النهاية وجد أن حجم NaOHالمستهلك من السحاحة والذي يكافئ حمض H_3PO_4 مقداره (18.334مل) وذلك عند استخدام دليل المثيل البرتقالي إو مقداره (36.667مل) عند استخدام دليل الفينول نفثالين علماً بأن عيارية الحمض التجاري المركز 44N أحسب:

1. التركيز العياري لعينة الحمض.

2. التركيز بالميكرومكافئ/1 مل.

3 . ماهو حجم الدورق القياسي (xمل) الذي تمت فيه تخفف عينة الحمض.

الحل

- يتم حساب التركيز العياري من العلاقة

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

قاعدة حمض

تركيز NaOHالقياسي

$$N = \frac{Wt_{(g)}}{Eq.Wt \times V_{(1)}}$$

قبل التطبيق في هذه العلاقة يتم تعديل الوزن من 0.004كجم إلي جم

$$Wt = 0.004 \times 1000 = 4g$$

$$\therefore N = \frac{4}{40 \times 1} = 0.1 eq/L$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

يتم حساب العيارية بالنسبة H_3PO_4عند استخدام دليل M.O

حجمNaOHالمستهلك في حالة دليل M.O $\equiv \frac{1}{3}$حجم الكلي فقط من H_3PO_4 (حجمNaOH×3) يكافيء كل الفوسفوريك

$$V_{NaOH} = 3(18.334) = 55.002 ml$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 55.00 = N_2 \times 50$$

$$N_{2(H_3PO_4)} = \frac{0.1 \times 55.00}{50} = 0.1100 eq/L$$

حساب عيارية H_3PO_4عند استخدام دليل ph.ph عند استخدام دليل ph.phنجد أن

حجمNaOHالمستهلك من السحاحة$\frac{2}{3}\equiv$من الحجم الكلي من H_3PO_4

∴ (حجم $NaOH \times \frac{3}{2}$) ≡ كل H_3PO_4

$$\therefore V_{(NaOH)} = 36.667 \times \frac{3}{2} = 55.00ml$$

$$\therefore N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 55 = N_2 \times 50$$

$$N_{2(H_3PO_4)} = 0.1100 eq/L$$

حساب التركيز بالميكرو مكافئ /1 مل

$$N = \frac{0.110_{eq/L} \times 10^6}{1000} = 110 Meq/1ml$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

(xمل)حجم الدورق القياسي الذي تم فيه التخفيف

$$44 \times 5 = 0.1100 \times V_2$$

$$\therefore V_2 = \frac{44 \times 5}{0.1100} = 2000ml$$

∴ الدورق القياسي سعة 2000مل

2 محلول خليط من Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ حضر بأذابة 1.006جم من كربونات وبيكربونات في نصف لتر ماء مقطر، وأكمل الحجم حتى العلامةو أخذ منه 25 مل وحللت عن طريق المعايرة بأستخدام محلول من HCl تركيزه 0.05 عياري بأستخدام دليل الفينول نفثالين والميثيل البرتقالي وبعد الوصول إلي نقطة النهاية الأولى والثانية وجد أن حجم HCl عند استخدام دليل الفينول نفثالين يساوى 4.725مل وجحم HCl عند استخدام دليل المثيل البرتقالي يساوى21.4مل ، أحسب النسبة المئوية لكربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في العينة علما بان الوزن الجزئي لكربونات الصوديوم = 106 جم/مول ، الوزن الجزئي لبيكربونات الصوديوم=84 جم/مول الوزن الجزئي لحمض الهيدروكلوريك =36.5 جم/ مول

الحل

حساب عيارية Na_2CO_3 عند أستخدام دليلph.ph

حجم HCl الذي يكافئ نصف الكربونات $V_{1(HCl)} \equiv \frac{1}{2} Co_3 \equiv 4.725$

حجمHCl الذي يكل كل الكربونات في حالة $V_{1(HCl)} \equiv Co_3 = 4.725 \times 2 = 9.45ml$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.05 \times 9.45 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.05 \times 9.45}{25} = 0.0189 mol/L$$

النسبة المئوية لـNa_2CO_3

يتم حساب وزن الكربونات في العينة

$$N_1 \times V_1 = \frac{Wt}{Eq.Wt}$$

$$0.0189 \times 500 = \frac{Wt}{\frac{53}{1000}}$$

$$\therefore Wtg = 0.5008g$$

$$\%_{(CO_3^{-2})} = \frac{0.5008}{1.006} \times 100 = 49.78\%$$

حساب عيارية $NaHCO_3$

حجم HCl الذي يكافئ البيكربونات يساوي حجمHCl في حالة المثيل البرتقالي (V_2) سالب (حجم HCl في حالة دليل الفينول نفثالين×2)

$$V_{HCl} \equiv HCO_3 = V_2 - 2V_1$$

$$V_{HCl} = 21.4 - 9.45 = 11.95 ml$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.05 \times 11.95 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.05 \times 11.95}{25} = 0.0239 mol/L$$

النسبة المئوية لـ $NaHCO_3$

يتم حساب وزن البيكربونات في العينة

$$N_1 \times V_1 = \frac{Wt}{Eq.Wt}(HCO_3^{-1})$$

$$0.0239 \times 500 = \frac{Wt}{\frac{84}{1000}}$$

$$Wt = 0.0239 \times 500 \times 0.084 = 1.0038g$$

النسبة المئوية لـ $NaHCO_3$

$$\%_{(HCO_3^{-1})} = \frac{1.0038}{1.006} \times 100 = 99.78\%$$

اسئلة ومسائل علي الباب الثاني

س1 . عرف الاتي 1 . التحليل الكمي الحجمي   2 . نقطة التكافؤ

3 . المولارية   4 . العيارية

5 . الوزن المكافيء   6 . المحلول القياسى

7. الوزن الجزيئ

س2 . وضح الخطوات المتبعة لتحضير المحاليل القياسية التالية :

1. محلول 0.1N من حمض الفوسفوريك   2. حلول 0.25 M من بيكربونات الصوديوم

س3 . احسب الوزن المكافيء للمركبات الاتية: كرومات البوتاسيوم ـ حمض الاكزاليك نترات الفضة هيدروكسيد الحديديك اليود ثاني كرومات البوتاسيوم.

س4 . عرف المعايرة وماهي شروط المعايرة ؟

س5 . عرف ادلة الحموضة و القلوية ثم تكلم عن نظرية عمل الادلة ؟

س6 . يعتمد لون الدليل في معايرات الحموضة والقلوية علي قيمة PH للمحلول ناقش ذلك

س7 . ضع علامة صح امام العبارة الصحيحة وعلامة خطأ امام العبارة الخاطئة

1 . تقع نقطة تكافؤ معايرة حمض HClمع NaOH في وسط حمضي عندا PH=3

2 . حمض الكبريتيك حمض متعدد القاعدية يتفكك علي مراحل لذلك نجد له اكثر من نقطة تكافؤ اثناء المعايرة

3 . في معايرات مخاليط الاحماض والقواعد يجب ان يكون هناك فرق بين قوة الحمضين او قوة القاعدتين

4 . عند معايرة خليط حمضي مكون منH_3PO_3وH_2SO_4بواسطة محلول قياسي قاعدي باستخدام دليل الفينول فيثالين وجدا ان حجم محلول القاعدة القياسي الذى يكافيء كل الفوسفوريك وثلثي الكبريتيك

5 . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة تعتبر من المعايرات المرضية والغير واضحة .

6 . الوزن الكافيء لبرمنجانات البوتاسيوم في وسط حمضي = $\frac{MOl.Wt}{6}$

7 . تعتبر برمنجانات البوتاسيوم و اليود من المواد القياسية الاولية

8 . يعبر عن وحدة المولارية (بمكافيء/لتر،مللي مكافيء/ مل)

س8 . ارسم منحني معايرة 50مل من حمض 0.1 M HCl مع NH_4OH

0.1 M ثم بين اين تقع نقطة التكافيء ومهو الدليل الناسب لهذه المعايرة

س9 . أذا علمت ان 20مل من محلول حمض الخليك يحتاج الي 15.9مل من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N، علما بان الوزن الجزيئ لحمض الخليك=60.05جم/مول، أحسب الأتي:

1. احسب عيارية و مولارية حمض الخليك   2 . احسب التركيز بالميكروجرام/ $\frac{1000}{1000}$

3 . احسب حجم الحمض اللازم لمعادلة 50مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم

س10 . احسب عدد الملجرامات من حمض الكبريتيك التي تكافئ 45مل من (0.015 N)من هيدروكسيد البوتاسيوم علما بأن الوز الجزيئ لحمض الكبريتيك =98جم /مول

س11 . عينة تزن 0.602جرام تحتوى علي خليط من كربونات و بيكربونات الصوديوم و مواد اخرى تمت معايرة محلول العينة مع 0.106 N من حمض الهيدروكلوريك فوجدا انه يحتاج الي 40.2مل الي نقطة نهاية دليل الفينول فيثالين و الي 95.4مل الي نقطة نهاية دليل الميثيل البرتقالي احسب النسبة المئوية لكلا من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في الخليط

الباب الثالث

معايرات الأكسدة والاختزال

معايرات الأكسدة والاختزال

(Oxdation – Reduction Titrations)

1.3. 1. تعريف تفاعلات الأكسدة والأختزال:

هي التفاعلات الكيميائية التي يحدث فيها تغير في حالة تأكسد المواد المتفاعلة(أي التفاعلات التي يتم فيها انتقال للالكترونات من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة) وتسمى عملية أكتساب الالكترونات(أختزال) وعملية فقدان الالكترونات فتسمى(تأكسد)وتفاعل الأكسدة والاختزال عمليتان مترافقتان متلازمتان،إذ لا يحدث اختزال بدون تأكسد ولا يحدث تأكسد بدون اختزال

كذلك يجب أن يكون عدد الالكترونات المفقودة مساو ى لعدد الالكترونات المكتسبة وتسمى المادة التي يحدث فيها نقص في حالة التأكسد (أي المادة التي تكتسب الالكترونات) عاملاً مؤكسداً،أما المادة التي يحدث فيها زيادة في حالة التأكسد (أي المادة التي تفقد الالكترونات) عاملاً مختزلاً.

والمعادلات الآتية توضح تفاعلات الأكسدة والاختزال بصورة عامة:

اختزال $A_{(ox)} + ne \rightleftharpoons A_{(Red)}$

تأكسد $B_{(Red)} \rightleftharpoons B_{(ox)} + ne$

مثال:

$$Ce^{+4} + 1e \rightleftharpoons Ce^{+3}$$

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + 1e$$

$$Ce^{+4} + Fe^{+2} \rightleftharpoons Ce^{+3} + Fe^{+3}$$

يتضح من المثال السابق إن عنصر السيريوم حدث له اختزال من السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي نتيجة إكتسابه إلكترون،لذلك فإن السيريوم (عامل مؤكسد) وأما بالنسبة للحديد حدث له عملية أكسدة فتحول الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي نتيجة فقداه إلكترون، لذلك فإن الحديد (عامل مختزل)

ومعايرات الأكسدة والاختزال لها أهمية كبيرة لوجود الكثير من العناصر التي لها أكثر من حالة تأكسد واحدة مستقرة ولكن نجاح معايرات التأكسد والاختزال تتوقف على وجود مواد مؤكسدة ومختزلة في العينة بمقدار كمي وهي في حالة أكسدتها المنخفضة أو المرتفعة ، ومن ثم فإن معظم طرق تحليل عينات المواد غير عضوية التي تعتمد على معايرات الأكسدة والاختزال تتطلب كخطوة أولى (أي خطوة تمهيدية) تعديل حالة الأكسدة للعينة ، وكذلك يجب أن يكون التفاعل سريع ومستمر حتى الاكتمال كذلك يجب توفر كواشف للكشف عن نقطة نهاية المعايرة ، أن الكواشف والظروف المستعملة في هذه المعايرات يجب أن لا تتدخل في عملية المعايرة ولا تؤثر في نتائج التحليل،ومعايرات الاكسدة و الاختزال يمكن أن تعطينا نتائج دقيقة لذلك تستخدم عموماً لتحليل كميات ضئيلة الا أنه عند استعمال الطرق الكهروكيميائية فإن مجال تركيز المواد المطلوب تحليلها يمكن أن يصبح أوسع بكثير.

ومن عيوب معايرات الأكسدة والاختزال في التطبيقات العملية ميلها إلى البطئ لذلك تحتاج الي توفير حافر مناسب لزيادة سر عة التفاعل،فمثلاً أن أفضل طريقة لمعايرة المحلولCe^{+4} السيريوم الرباعي هي المعايرة مع المادة القياسية الأولية كأكسدة الزرنيخ (As_2O_3) ويستخدم (ثلاثي - 1 & 10 فينثرولين حديد (II)) كدليل لهذه المعايرة وهذا التفاعل بطيء جداً فإن النتائج التي يتم الحصول عليها تكون غير مرضية ولكن عند إضافة أكسيد الاوزميوم (OsO_4) فإنه يعمل كحافز بتالي تصبح سرعة التفاعل مناسبة و نحصل علي نتائج جيدة ومن الصعب أن نعمم مواصفات المحفز المفيد لتفاعلات الأكسدة والاختزال ففي بعض التفاعلات يقوم الحمض بمهمة الحافز وفي تفاعلات أخرى تقوم القاعدة أو الأيونات الفلزية بمهمة الحافز وهناك بعض التفاعلات سريعة لا تحتاج إلى حافز، مثل تلك التي تحدث بين كل من الأزواج الآتية اليود مع الثيوكبريتات$\left(S_2O_3^{-2} \& I_2\right)$ والحديد مع السيريوم$\left(Ce^{+4} \& Fe^{+2}\right)$

و تفاعل الأكسدة والأختزال المناسبة للتطبيقات العملية في التحليل الكمي الحجمي(المعايرات) يجب إن تتوافر

فيها بعض الشروط منها

. عدم حدوث تفاعلات جانبية في هذا التفاعل

. أن يكون التفاعل سريعاً وغير عكسي ويكتمل عند نقطة التكافؤ النهائية

. استخدام دليل مناسب أو، أي طريقة أخرى لتحديد نقطة التكافؤ بسهولة

3. 2. 1. العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة:

وتشمل العوامل المؤكسدة اللافلزات مثل(الفلور F الكبريت S والايونات الموجبة مثل الفضة Ag^+ والهيدروجين H^+) وكذلك أيونات العناصر في حالة التأكسد العالية مثل(الحديد الثلاثي Fe^{+3} والنحاس الثنائي Cu^{+2})، أما بالنسبة للعوامل المختزلة فتشمل العناصر التي لها قابلية على تكوين أيونات موجبة مثل الخارصين Zn والبوتاسيوم K وأيونات العناصر في حالة التأكسد الواطئة مثل الحديد الثنائي Fe^{+2}،هذا ويمكن القول بأن مجال استخدام العوامل المختزلة كمعايرات في التطبيقات المختلفة أضيق من مجال استخدام المعايرات المؤكسدة ويرجع ذلك إلى الاسباب التالية:

1 .الفرق في الاستقرار بين النوعين فالعوامل المؤكسدة اكثر استقرارمن العوامل المختزلة

2 ـ العوامل المختزلة تكون عرضة للتأكسد بالهواء الجوي و لتغلب على هذه المشكلة يتم معايرة المحلول المعاير (المحلول القياسي) قبل استعماله.

إن الخطوة الأولى في عملية تقدير المواد الغيرعضوية بواسطة معايرات الأكسدة والاختزال هي موازنة معادلات التفاعل (أي موازنة الألكترونات المفقودة والمكتسبة)،لأن العمليات الحسابية في معايرات الأكسدة والاختزال تعتمد على موازنة التفاعلات،وذلك لأن عدد مولات المادة المؤكسدة والمادة المختزلة تدخل في العمليات الحسابية،أي إن معرفة النسبة المولية لتفاعل الأكسدة والاختزال هي الأساس في العملية الحسابية للتقدير الكمي للمواد الغيرعضوية في معايرات الاكسدة والاختزال،وذلك عند أستخدام التركيز المولاري في العمليات الحسابات

3.3. 1. موازنة معادلات التأكسد والاختزال:

. طريقة نصف التفاعل

. طريقة عدد التأكسد

وفي هذا المثال نوضح الخطوات المتبعة لموازنة المعادلة بطريقة نصف التفاعل

. يتم كتابة المعادلة التي توضح التفاعل الأساسي للأكسدة والاختزال بشكل غير موزون

$$MnO_4^{-1} + C_2O_4^{-2} + H^+ \longrightarrow Mn^{+2} + CO_2 + H_2O$$

. يتم تقسيم التفاعل إلى تفاعلين تفاعل (أكسد واختزال)

أختزال $MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2}$

أكسدة $C_2O_4^{-2} \longrightarrow CO_2$

. ويتم توضيح عدد الإلكترونات المكتسبة في نصف تفاعل الاختزال وعدد الالكترونات المفقودة في نصف

تفاعل التأكسد

$$MnO_4^{-1} + 5e \longrightarrow Mn^{+2}$$
$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow CO_2 + 2e$$

. يتم موازنة الهيدروجين بإضافة H_2O لأن التفاعل جرى في وسط حمضي

$$MnO_4^{-1} + 5e + 8H^{+} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$
$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow CO_2 + 2e$$

. يتم موازنة الشحنة في نصفي التفاعل

$$MnO_4^{-1} + 5e + 8H^{+} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$
$$C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2CO_2 + 2e$$

. يتم مساوأة عددالإلكترونات في نصفي التفاعل وذلك بضرب معادلة تفاعل الاختزال في عدد الكترونات التأكسد وضرب معادلة تفاعل الاكسدة في عدد إلكترونات الاختزال

$$2\left[MnO_4^{-1} + 5e + 8H^{+} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O\right]$$
$$5\left[C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2CO_2 + 2e\right]$$

فيصبح نصفي التفاعل كالآتي

$$2MnO_4^{-1} + 10e + 16H^{+} \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O$$
$$5C_2O_4^{-2} \longrightarrow 10CO_2 + 10e$$

. يتم جمع نصفي التفاعل

$$2MnO_4^{-1} + \cancel{10e} + 16H^{+1} \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O$$
$$\underline{5C_2O_4^{-2} \longrightarrow 10CO_2 + \cancel{10e}}$$
$$2MnO_4^{-1} + 5C_2O_4^{-2} + 16H^{+} \longrightarrow +2Mn^{+2} + 10CO_2 + 8H_2O$$

. يتم إضافة الأيونات الغير مشتركة في عملية الأكسدة والاختزال لنحصل على المعادلة النهائية

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 14H_2O$$

3 .3 .2. رقم الأكسدة:

هوعدد الشحنات الموجبةوألسالبة التي تحملها ذرة واحدة من العنصر أومجموعة ذرية نتيجة فقدها أو اكتسابها إلكتروناً أواكثر ،ويحسب رقم تأكسد ذرة للعنصر أومجموعة الذرية في مركب ، بمعرفة التركيب الجزئي للمركب ، واتباع القواعد التالية:

.رقم تأكسد الذرة المتعادلة يساوي صفراً.

.رقم تأكسد المركبات يساوي صفراً لان جزئيات المركبات متعادلة

. رقم تأكسد الأيونات الموجبة يساوى عدد الشحنات الموجبة التي يحملها

. رقم تأكسد الأيونات السالبة يساوى عدد الشحنات السالبة التي يحملها

. رقم تأكسد المجموعات الذرية تساوى مجموعات الشحنات التي تحملها المجموعة الذرية

ولتسهيل ذلك اليك أرقم التأكسد لبعض ذرات العناصر، والمجموعات الذرية في مركباتها.

. رقم تأكسد الاكسجين في جميع مركباته يساوي (-2) ، فيماعدا فوق الاكاسيد يساوى (-1) مثل فوق أكسيد الهيدروجين وفوق أكسيد الصوديوم.

ــ رقم تأكسد الهيدروجين في جميع مركباته يساوى (+1) فيماعدا هيدريدات الفزات مثل هيدريدالصوديوم،هيدريد البوتاسيوم (-1)

. رقم تأكسد أيونات الفزات احادية التكافؤ يساوى (+1) مثل الصوديوم،البوتاسيوم، الفضة.

. رقم تأكسد أيونات الفلزات ثنائية التكافؤ يساوى (+2) مثل الكالسيوم والماغنيسوم والخارصين.

. رقم تأكسد أيونات الفلزات ثلاثية التكافؤ يساوى (+3) مثل الالومنيوم.

ر قم تأكسد أيونات اللافلزات أحادية التكافؤ يساوى (-1) مثل الكلور، البروم، الفلور.

ـ رقم تأكسد أيون النيترات النيتريت في أملاحها يساوى (-1) مثل نترات الصوديوم، ونترات البوتاسيوم ونيتريت الصوديوم.

. رقم تأكسد أيون الكبريتات في أملاحها يساوي (-2) مثل كبريتات الصوديوم ، وكبريتات الكاليسوم.

. رقم تأكسد أيون الكربونات في أملاحها يساوى(-2) مثل كربونات الصوديوم ، كربونات البوتاسيوم.

. رقم تأكسد أيون الفوسفات في أملاحها يساوى (+3) مثل فوسفات الصوديوم وفوسفات الكاليسوم.

. رقم تأكسد أيون البرمنجانات في أملاحها يساوى (-1) مثل برمنجانات البوتاسيوم.

. رقم تأكسد أيون البيكربونات في أملاحها يساوى(-1) مثل بيكربونات الصوديوم وبيكربونات البوتاسيوم.

ـ رقم تأكسد أيون ثاني كرومات في أملاحها يساوي (-2) مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، ثاني كرومات الصوديوم.

. رقم تأكسد أيون الكرومات في أملاحها يساوى (-2) مثل كرومات البوتاسيوم.

. رقم تأكسد أيون الاكسالات في املاحها يساوي (-2) مثل اكسالات الصوديوم ، واكسلات البوتاسيوم.

. رقم تأكسد أيون اليودات في أملاحها يساوى (-1) مثل يودات البوتاسيوم.

. رقم تأكسد أيون ثايوكبريتات في أملاحها يساوى (-2) مثل ثايوكبريتات الصوديوم.

. رقم تأكسد أيون سيانيد أملاحه يساوى (-1) مثل سيانيد البوتاسيوم ، سيانيد الصوديوم.

. رقم تأكسد أيون ثايوسيانات في أملاحها يساوي(-1) مثل ثايوسيانات البوتاسيوم ، ثايوسيانات الصوديوم وثايوسيانات الامونيوم.

. رقم تأكسد أيون الهيدروكسيد في أملاحها يساوي(-1) مثل هيدروكسيد الصوديوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم.

. رقم تأكسد أيون الامونيوم في أملاحها يساوي (+1) مثل هيدروكسيد الامونيوم ، كلزريد الامونيوم.

ـ رقم تأكسد أيون الخلات في أملاحه يساوي (-1) مثل خلات الصوديوم ، خلات النحاس، خلات البوتاسيوم.

. أمثلة على حساب أرقام التأكسد لبعض ذرات العناصر ، ومجموعات الذرية

1 . احسب رقم تأكسد الكلور في المركبات التالية:

كلوريد الالومنيوم ($AlCl_3$) ، كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$)

. ∵ مجموع ارقام تأكسد $AlCl_3$ = صفر

$\therefore 3 + Cl_3 = 0$

$\therefore Cl_3 = -3 \quad \therefore Cl = \frac{-3}{3} = -1$

. ∵ مجموع ارقام تأكسد $KClO_3$ = صفر

$\therefore 1 + Cl + (-2 \times 3) = 0$

$\therefore Cl = (+6) - 1 = 5 \quad \therefore Cl = +5$

2 . احسب رقم تأكسد المنجنيز في المركبات التالية:

برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) ، ثاني اكسيد المنجنيز (MnO)

. ∵ رقم تأكسد $KMnO_4$ = 0

$\therefore 1 + Mn + (-2 \times 4) = 0$

$\therefore Mn = (+8) - 1 = 7 \quad \therefore Mn = +7$

. ∵ MnO = صفر

∴ $Mn + (-2)$ = صفر

$\therefore Mn = +2$

3 . احسب رقم تأكسد الكروم في المركبات التالية:

كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) ، اني كرومات البوتاسيوم (K_2Cr_2O7) كبريتات الكروم $Cr_2(SO_4)_3$

. ∵ K_2CrO_4 = صفر

∴ $(+1 \times +2) + Cr + (-2) \times 4$ = صفر

$\therefore Cr = (+8) - 2 = +6 \quad \therefore Cr = +6$

. ∵ $K_2Cr_2O_7$ = صفر

∴ $(+1 \times 2) + Cr_2 + (-2 \times 7)$ = صفر

∴ $2 + Cr_2 + (-14)$ = صفر

$\therefore Cr_2 = (+14) - 2 = 12 \quad \therefore Cr = +6$

. ∵ $(Cr_2(SO_4)_3)$ = صفر

∴ $Cr_2 + (6 + (-2 \times 4))3$ = صفر

$Cr_2 + (-2)3$ = صفر

$\therefore Cr_2 = +6 \quad \therefore Cr = \frac{+6}{2} = +3$

4 . احسب رقم تأكسد الكربون في المركبات التالية

ثاني اكسيد الكربون CO_2 أول اكسيد الكربون CO واكسالات البوتاسيوم $K_2C_2O_4$

. ∵ $CO_2 =$ صفر ∴ $C + (2\times -2) =$ صفر

∴ $C = +4$

. ∵ $CO =$ صفر ∴ $C + (-2) = 0$

∴ $C = +2$

. ∵ $K_2C_2O_4 =$ صفر ∴ $(+1\times2) + C_2 + (-2\times4) =$ صفر

∴ $+2 + C_2 + (-8) =$ صفر

∴ $C = \frac{+6}{2} = +3$

5 . احسب رقم تأكسيد الكبريت في المركبات التالية:

ايون الثايوكبريتات $S_2O_3^{-2}$ ، حمض الكبريتيك H_2SO_4 كبريتيد الهيدروجين H_2S

. ∵ $S_2O_3^{-2} = -2$ ∴ $S_2 + (-2\times3) = -2$

∴ $S_2 + (-6) = -2$

∴ $S_2 = +6 + (-2) = +4$

∴ $S_2 = +4$ ∴ $S = \frac{+4}{2} = +2$

. ∵ $H_2SO_4 =$ صفر ∴ $(+1\times2) + S + (-2\times4) =$ صفر

∴ $2 + S + (-8) =$ صفر

∴ $S = +6$

. ∵ $H_2S =$ صفر ∴ $S + (+1\times2) =$ صفر ∴ $S = -2$

6 . احسب رقم تأكسد الحديد في المركبات التالية:

كلوريد الحديديك $FeCl_3$ كبريتات $FeSO_4$

. ∵ $FeCl_3 =$ صفر ∴ $Fe + (-1\times3) =$ صفر

∴ $Fe + (-3) =$ صفر ∴ $Fe = +3$

. ∵ $FeSO_4 =$ صفر ∴ $Fe + 6 + (-2\times4) =$ صفر

$Fe + 6 + (-8) =$ صفر

$Fe + (-2) =$ صفر

∴ $Fe = +2$

7 . احسب رقم تأكسد الأكسجين في المركبات لتالية

الماء H_2O فوق اكيد الهيدروجين H_2O_2 ايون النيترات NO_3^{-1}

$\because H_2O =$ صفر . $\therefore O + 2\times 1 =$ صفر

$\therefore O = -2$

$\because H_2O_2 =$ صفر . $\therefore O_2 + 2\times 1 =$ صفر

$\therefore O_2 + 2 =$ صفر

$\therefore O_2 = -2$

$\therefore O = \frac{-2}{2} = -1$

$\because NO_3^{-1} = -1$. $\therefore N + O_3 = -1$

$\therefore O_3 + 5 = -1$

$\therefore O_3 = (-1) + (-5)$

$\therefore O = \frac{-6}{3} = -2$

3 . 4 . 1. منحنيات معايرة التأكسد والأختزال:

يتم رسم منحنيات الأكسدة والاختزال بالاستعانة بمعادلة نرنست ويعبر منحنى المعايرة عن التغير في تركيز المادة المراد تعينها ، وذلك بدلالة المادة القياسية ، وتوضح معادلة نرنست العلاقة بين الجهد والتركيز بذلك يمكن تمثيل منحنى معايرة الأكسدة والاختزال برسم العلاقة بين مللترات المادة القياسية (يمكن أن يكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً) وقيم الجهد التي تقابل كل إضافة ، ويتم حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست التي توضحها العلاقة التالية.

$$E = E^{\circ}_{(OX.Red)} + \frac{0.059}{n} Log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

حيث تحسب قيم هذا الجهد مع التغير في تركيز محتويات الخلية أثناء المعايرة ويستخدم نصف الخلية القياسي (H^+/H_2) لتقوم بدور نصف خلية مقارنة،أما في المعمل فيستخدم قطب الكالوميل المشبع كقطب مقارنة وذلك للحصول على منحنى المعايرة في التجارب العملية.

أن الوسيلة المناسبة لتوضيح هذه الحسابات هو أستخدام تفاعل السيريوم الرباعي Ce^{+4} مع الحديد الثنائي

(الحديدوز)Fe^{+2}

. **مثال**

عند معايرة 100مل من محلول الحديدوز Fe^{+2} (0.1N) مع محلول السيريوم الرباعيCe^{+4}(0.1N) في وجود حمض الكبريتيك H_2SO_4 (1N)

ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$\because \mathrm{LogK} = \frac{nE^{\circ}_{(cell)}}{0.059}$$

$$\mathrm{LogK} = \frac{n\left(E^{\circ}_{Ce} - E^{\circ}_{Fe}\right)}{0.059} = \frac{1(1.44 - 0.68)}{0.059}$$

$$\therefore K = 8.71 \times 10^{11}$$

ومن مقدار قيمة (K) الكبيرة نستنتج أن التفاعل تام.

الجهد الإبتدائي:

يتكون المحلول في البداية منFe^{+2} فقط ربما توجد كمية قليلة جداً منFe^{+3} نتيجة التأكسد بواسطة الهواء الجوي لذلك فإن حساب الجهد الأولي هنا ليس له معنى حقيقي (أي لا يوجد تأكسد واختزال فلا يوجد جهد أولي)

. الجهد عند اضافة 10 مل من السيريوم (Ce^{+4})

في البداية مللى مولات الحديدوز Fe^{+2} =0.1 x 100 =10 مللى مول

مللى مولات السيريوم عند اضافة(10مل) = 0.1 x 10 = 1 مللى مول

المتبقي من الحديدوز في المحلول الكلي (110 مل)=9مل

تركيز الحديدوز $\therefore \left[Fe^{+2}\right] = \frac{9}{110}$

المتكون من الحديديك في المحلول الكلي (110مل)=1مل

تركيز الحديديك $\therefore \left[Fe^{+3}\right] = \frac{1}{110}$

$$E_{Fe} = 0.68 + \frac{0.059}{1}\log\frac{\frac{1}{110}}{\frac{9}{110}} = 0.623V$$

. الجهد عند اضافة 35 مل من السيريوم Ce^{+4}

في البداية مللى مولات الحديدوز Fe^{+2} =0.1 x 100 =10 مللى مول

مللى مولات السيريوم عند اضافة(35مل)=0.1x 35=3.5 مللى مول

المتبقي من الحديدوز في المحلول الكلي(135 مل) = 6.5 مللى مول

تركيز الحديدوز $\therefore \left[Fe^{+2}\right] = \frac{6.5}{135}$

المتكون من الحديديك في المحلول الكلي (135 مل) =3.5 مللى مول

تركيز الحديديك $\therefore \left[Fe^{+3}\right] = \frac{3.5}{135}$

$$E_{Fe} = 0.68 + \frac{0.059}{1}\log\frac{\frac{3.5}{135}}{\frac{6.5}{135}} = 0.664V$$

. الجهد عند منتصف المعايرة:أي عند إضافة 50مل من السيريوم الرباعيCe^{+4} (0.1N) فسيكون الجهد

في البداية مللى مولات الحديدوز Fe^{+2} =0.1 x 100 =10 مللى مول

مللى مولات السيريوم عند اضافة(50مل)= 0.1 x 50 =5 مللى مول

المتبقي من الحديدوزفي المحلول الكلي(150 مل) = 5 مللى مول

تركيز الحديدوز $\therefore \left[Fe^{+2}\right] = \frac{5}{150}$

المتكون من الحديديك في المحلول الكلي (150 مل) =5 مللى مول

تركيز الحديديك $\therefore \left[Fe^{+3}\right] = \frac{5}{150}$

$$E_{Fe} = 0.68 + \frac{0.059}{1}\log\frac{\frac{5}{150}}{\frac{5}{150}} = 0.68V$$

كما يمكن حساب الجهد عند أي إضافة قبل نقطة النهاية بالطريق نفسها .

. الجهد عند إضافة 85 مل من السيريوم Ce^{+4}

في البداية مللى مولات الحديدوز Fe^{+2} =0.1 x 100 =10 مللى مول

مللى مولات السيريوم Ce^{+4} عند اضافة = 0.1 x 85 = 8.5 مل

المتبقي من الحديدوز Fe^{+2} في المحلول الكلي (185)= 2.5 مللى مول

تركيز الحديدوز $\therefore \left[Fe^{+2}\right] = \frac{2.5}{185}$

المتكون من الحديديك Fe^{+2} في المحلول الكلي (185)= 8.5 مللى مول اذا

تركيز الحديديك $\therefore \left[Fe^{+2}\right] = \frac{8.5}{185}$

$$E_{Fe} = 0.68 + 0.059\log\frac{\frac{8.5}{185}}{\frac{2.5}{185}} = 0.711V$$

. الجهد عند نقطة التكافؤ:

الجهد عند نقطة التكافؤ أي إضافة (100مل) من محلول السيريوم الرباعيCe^{+4}

$\left[Fe^{+3}\right] = \left[Ce^{+3}\right]$ و $\left[Fe^{+2}\right] = \left[Ce^{+4}\right]$

ولما كان:

$$E_{Ce} = 1.44 + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]}$$

$$E_{Fe} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

وفي حالة التوازن تصبح القيمة لكل من $E_{Ce} = E_{Fe}$ متساوية وبالجمع نحصل على:

$$\because 2E = 1.44 + 0.68 + 0.059 \text{Log} \frac{[Ce^{+4}][Fe^{+3}]}{[Ce^{+3}][Fe^{+2}]}$$

$$\therefore E = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06V$$

. الجهد بعد نقطة التكافؤ:

عند إضافة (10مل) من السيريوم Ce^{+4} زيادة (أي إضافة 110 مل)

في البداية مللي مولات Ce^{+3} = 0.1 x 100=10 مللى مول

المتكون مللي مولات Ce^{+4}=0.1 x 10=1 مللى مول

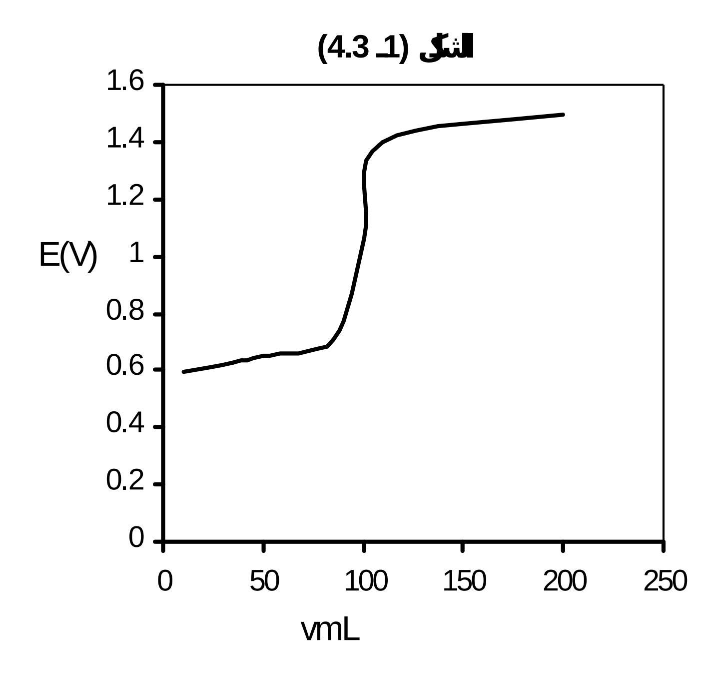
$$E_{Ce} = 1.44 + 0.059 \text{Log} \frac{\frac{1}{210}}{\frac{10}{210}} = 1.381V$$

. الجهد عند إضافة 100 مل من Ce^{+4}ز يادة

$$[Ce^{+3} = Ce^{+4}]$$

$$\therefore E = 1.44 + 0.059 \text{Log} \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} = 1.44V$$

الشكل (1 . 3 . 4) يوضح منحنى معايرة الحديدوز (Fe^{+2})مع السيريوم الرباعي (Ce^{+4})



3 . 5. 1. تعين (أو تمييز) نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال:

يتم تمييز نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال عن طريق قياس جهد المحلول بأستخدام قطب مناسب ومن ثم رسم هذا الجهد مع حجم المحلول المعاير (المحلول المضاف) ولكن ،كما هو الحال في المعايرات الأخرى من الأفضل والأنسب أستخدام الدلائل البصرية،وهي ماتعرف بأدلة معايرات الاكسدة و الاختزال والتي يمكن تقسيمها الي الأتي:

. الدلائل الذاتية:

وهي عبارة عن مواد اكسدة او اختزال يتغير لونها عند نقطة التكافؤ و هذه المواد تعد نفسها دليلاً كما في حالة برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) حيث يزول لونها عند المعايرة وقبل نقطة التكافؤ نتيجة اختزالها إلى المنجنيز الثنائي (Mn^{+2})، ولكن بإضافة قطرة زائدة بعد نقطة التكافؤ يتلون المحلول بلون قرمزي واضح (وردي خفيف) وهو لون البرمنجانات

. الدلائل الخاصة:

وهي عبارة عن مركبات كيميائية تتفاعل مع أحدى مواد المعايرة بصورة خاصة ومن أمثلتها دليل النشأ الذي يكون معقداً أزرق مع اليود (I_2) ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود اللون بعودة اليود ،كما يسلك أيون الثايوسيانات (SCN^-) كدليل خاص في معايرة الحديد الثلاثي (الحديديك) حيث يكون (SCN^-) مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد الثلاثي ويختفي اللون باختفاء الحديد الثلاثي نتيجة لاختزاله إلى الحديد الثنائي (الحديدوز).

.دلائل التأكسد والاختزال الحقيقية:

وهي عبارة عن مركبات عضوية يختلف لونها في الصورة المتأكسدة عن لونها في الصورة المختزلة كما هو الحال في دلائل التعادل ويتغير لون الدليل تبعاً لتغير الجهد.

$$In_{(OX)} + e \rightleftharpoons In_{(Red)}$$

وبتطبيق معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ}_{(OX.Red)} + \frac{0.059}{n} Log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

$$\frac{n\left(E - E^{\circ}_{(In)}\right)}{0.059} = Log \frac{\left[In_{(OX)}\right]}{\left[In_{(Red)}\right]}$$

من ترتيب المعادلة السابقة يتبين أن نسبة تركيب اللونين يتغير بتغير الجهد،وبما أن العين البشرية تستطيع

التميز بين لونين إذا كانت النسبة بينها (10:1) لهذا فعند تعويض هذه النسبة أو مقلوبها في المعادلة السابقة نحصل على ما يلي:

$$\frac{n\left(E-E^{\circ}_{(In)}\right)}{0.059}=\text{Log}\frac{10}{1} \qquad \frac{n\left(E-E^{\circ}_{(In)}\right)}{0.059}=\text{Log}\frac{1}{10}$$

$$E=E^{\circ}_{(In)}\pm\frac{0.059}{n}$$

أي أن مدى عمل الدليل يقع بين

$$\frac{\text{جهد القطب القياسي للدليل}+0.059}{n} \quad \text{وبين} \quad \frac{\text{جهد القطب القياسي للدليل}-0.059}{n}$$

ولغرض اختيار الدليل المناسب لأية عملية معايرة تأكسد. اختزال لابد من توفر شرطين

. معرفة جهد القطب الدليل القياسي (E^{o}_{In}) والجدول (1 . 3. 5) يوضح الجهد القياسي لبعض الدلائل:

. معرفة جهد التفاعل (E) عند نقطة التكافؤ.

لو طبق ذلك على المثال السابق (معايرة الحديدوز Fe^{+2} مع السيريوم الرباعي Ce^{+4}) نجد أن جهد الخلية عند نقطة التكافؤ يساوي (1.1 فولت) لذلك فإن (E^{0}_{In}) المطابق له من الجدول(6)، (1.11 فولث) وهذا الجهد يطابق جهد دليل معقد (10,1 فينانثرولين الحديد) وهو الدليل المناسب لهذه المعايرة.

الجدول (1 . 3. 5) يوضح الجهد القياسي لبعض الدلائل:

الدليل	لون الشكل المتأكسد	لون الشكل المختزل	الجهد الذي يتحول فيه اللون
مقعد نترو 10.1 – فينانترولين الحديد (II)	أزرق	أحمر	+1.25 فولت
مقعد 10.1 – فينانترولين الحديد	أزرق	أحمر	+ 1.11 فولت
حامض ثنائي فنيل أمين السلفون	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+ 0.85 فولت
الميثلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+ 0.28 فولت

3. 5. 2. ميكانيكية عمل أدلة ألاكسدة وألاختزال:

ـ دليل معقد (10.1 ـ فينانترولين الحديدوز): تعد الفينانترولينات مجموعة من دلائل الأكسدة .والاختزال المعروفة، حيث ترتبطرذ ات النيتروجين القاعدية لهذه المركبات مع أيون الحديدوز وعناصرأخرى بروابط تناسقية وتكون معقدات كليتية مستقرة ويمتاز هذا الدليل بميزات عديدة مما جعلته من أهم الادلة المفضلة فلا يتحلل محلوله بسرعة ، كما إن لونه يتغير بسرعة وبصورة واضحة ، أمكانية أستخدام عدد كثير من مشتقات الفينانثرولين كأدلة.

ـ دليل فينل أمين ومشتقاته: وهو من أول الأدلة المعروفة ويتفاعل مع العوامل المؤكسدة والمختزلة وفق المعادلة الآتية.

H H H
N N N
+H2

2

داي فينيل أمين   داي فينيل بنزادين

داي فينيل بنزادين البنفسجي

من المعادلات السابقة نجد إن ثنائي فينيل أمين يتأكسد اولاً إلي مركب ثنائي فينيل البنزوين عديم اللون ثم في الخطوة الثانية يتأكسد إلي ثنائي فينيل البنزادين البنفسجي، وقيمة E^0In = (0.76 +) فولت، ومن عيوبه كدليل انه قليل الذوبان في المحاليل المائية، الا إنه يذاب في حمض الكبريتيك للحصول على ثنائي فينيل السلفون، الجدول (2 ـ 3. 5) يوضح أهم أدلة الاكسدة والاختزال الشائعة الأ ستخدام في التطبيقات العملية لمعايرات الأكسدة والاختزال

ثنائي فينيل السلفون

الجدول (2 . 3. 5) دلائل التأكسد والاختزال الشائعة الاستعمال:

الدليل	لون الحالة (المختزلة)	لون الحالة (المؤكسد)	تحضير الدليل
أزرق ميثلين	عديم اللون	أزرق	2جم/لتر H_2O
1 نافثول . 2 . حامض سلفونيك إندوفينول	عديم اللون	أحمر	.
4 . إثوكسي . 2، 4ثنائي أمينوازو . بنزين	أحمر	أصفر شاحب	.
ثنائي فينيل أمين أو ثنائي أمين بنزيدين	عديم اللون	بنفسجي أو أخضر	محلول 1جرام في100مل H_2SO_4(18N)

حامضN ميثيل ثنائي فينايلأمين .بارا . سلفونيك	عديم اللون	أحمر بطول موجة 510 نانومتر	.
حمض ثنائي فينيل امين سلفونيك	عديم اللون	بنفسجي أو أخضر	3جرام من الملح في 1 لتر H_2O
بارا . نيتروثنائي فينيل أمين	عديم اللون	بنفسجي	.
حامض N . فينيل انثرانيليك	عديم اللون	أحمر وردي	1 جرام من الملح في1 لترمحلول (0.01N) Na_2CO_3
معقدارثو . فينانثرولين حديدوز (فيروين)	أحمر بطول موجة 510 نانومتر	أزرق شاحب	1ر5 غم صبغة/100مل من محلول (0.025N) $FeSO_4$
معقد نيترو. ارثو. فينانثرولين حديدوز (نيتروفروين)	أحمر بنفسجي بطول موجة 510نانومتر	أزرق شاحب	17ر1 غم صبغة /100مل من محلول (0.025N) $FeSO_4$

3. 6. 1. أهم العوامل المؤكسدة:

الجدول(3 ـ 3. 6) يوضيح أهم العوامل المؤكسدة التي يمكن أستخدامها كمواد قياسية أولية إو ثانوية في معايرات ألاكسدة وألاختزال

الجدول(3 ـ 3. 6) العوامل المؤكسدة المستعملة كمواد قياسية في معايرات الأكسدة والاختزال.

E^f(V)	نوع الكاشف	تفاعل نصف الخلية	الوسط	الكاشف
+1.5v	قياسي ثانوي	$MnO_4^{-1} + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$	حامضي	$KMnO_4$
+1.7v	قياسي ثانوي	$MnO_4^{-1} + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	متعادل	$KMnO_4$
+1.3v	قياسي أولي	$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$	حامضي	$K_2Cr_2O_7$

$Ce(SO_4)_2$	حامضي	$Ce^{+4} + 1e \rightleftharpoons Ce^{+3}$	قياسي ثانوي	+1.4 +1.7v
KIO_3	حامضي	$IO_3^{-1} + 6H^{+} + 2Cl^{-1} + 4e \rightleftharpoons ICl_2^{-1} + 3H_2O$	قياسي أولي	+1.2
$KBrO_3$	حامضي KBr+	$BrO_3^{-1} + Br + 6H^{+} \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ $Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br$	قياسي أولي	+1.1
NaOCl	متعادل قاعدي	$OCl^{-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^{-} + OH^{-}$	قياسي ثانوي	0.9
$FeCl_3$	حامضي	$Fe^{+3} + 1e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	قياسي ثانوي	+0.8
H_2O_2	حامضي متعادل	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	قياسي ثانوي	+1.8

. يعتمد جهد الكاشف على قيم pH للمحاليل ، وعلى ظروف أخرى في التجربة

1. برمنجانات البوتاسيوم:

تعتبر برمنجانات البوتاسيوم معايراً مؤكسداً قوي متعدد الاستعمالات ولها تطبيقات خاصة تعتمد على استعمالها في محاليل حامضية أو متعادلة أو قاعدية ، وذلك لأن قوتها كعامل مؤكسد تتغير مع اختلاف حامضية المحلول (اى تتغير بتغير وسط التفاعل) ، والمعادلات الآتية توضح أنصاف تفاعلات أكسدة برمنجانات البوتاسيوم في الأوساط المختلفة.

وسط حمضي $MnO_4^{-1} + 8H^{+} + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O .....E^{f} = 1.5V$

وسط متعادل $MnO_4^{-1} + 4H^{+} + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O .....E^{f} = 1.69V$

وسط قاعدي $MnO_4^{-1} + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^{-1} .....E^{f} = 0.51V$

و العامل الآخر الذي يجعلها متعددة الاستعمال كونها تعمل كدليل ذاتي، فأول إضافة من MnO_4^{-} بعد نقطة التكافؤ تلون المحلول بلون أحمر وردياً خفيف.

ومن عيوب برمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$

. عدم توفرها كمادة قياسية أولية

. ترسب ثاني اكسيد المنجنيز MnO_2 أثناء تحضير محاليلها ، لذلك يجب إن يرشح محلول البرمنجانات بعد تحضير ه مباشرة وقبل أستعماله

ـ لايمكن حفظ محاليلها لفترة طويلة وخاصاً عند حفضها في زجاجة غيرمعتمة ومعرضة للضوء ، لإن الضوء يحفزعملية أختزال المنجنيزالسباعي في البرمنجانات ألي منجنيز ثنائي في ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 ، لهذا يفضل تخزين محاليل البرمنجانات في الظلام ، كذلك يجب معايرة محاليل البرومنجانات $KMnO_4$ من فترة إلى أخرى.

. بعض الأمثلة لاستعمالات برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$)

تستعمل ($KMnO_4$) في معايرات الحجمية لتقدير كثيراً من المركبات في الوسط الحامضي والقاعدي و المتعادل،حيث يعتبر أهم تطبيقاتها فائدة تقدير الحديد (Fe) & المنجنيز (Mn) والبروكسيدات (فوق الأكاسيد) وكثيراً من أيونات المعادن بعد تحويلها إلى أوكزالات .

حيث أن الكثير من أيونات المعادن المختلفة تكون أوكزالات قليلة الذوبان بحيث يتم معايرة أيون الأوكزالات السالبة بسهولة مع ($KMnO_4$) ، والمعادلات التالية توضح تفاعل البرمنجانات مع فوق الأكاسيد في وجود حمض الكبريتيك (وسط حمضي)

$$5Na_2O_2+5H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O_2+5Na_2SO_4$$

$$5H_2O_2+2KMnO_4+3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O+5O_2$$

والمعادلات التالية توضح معايرة أيونات المعادن بعد تحويلها إلى إكزالات.

$$Ca^{+2}+C_2O_4^{-2} \xrightarrow{NH_3} CaC_2O_4$$

$$CaC_2O_4+H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4+H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4+2KMnO_4+6H^+ \longrightarrow 2Mn^{+2}+2K^++10CO_2+8H_2O$$

في العادة يمكن إجراء ترسيب الأوكزالات كمياً بإضافة أوكزالات الأمونيوم ومحلول امونيا، ويرتشح الراسب الذي يعاني من عملية الترسيب المشترك ويغسل الراسب ويذاب في حمض الكبريتيك ويعابر بعد الذوبان بواسطة برمنجانات البوتاسيوم، وتعد هذه الطريقة طريقة مفيدة وبخاصة في تقدير الكالسيوم في إملاحه مثل كربونات الكالسيوم بالرغم من الدقة العالية لهذه الطريقة ألا إن الكالسيوميقدر غالباً بالمعايرة مع المحلول القياسي من (EDTA) وذلك لسرعة هذه الطريقة وعدم معاناتها من أخطاء الترسيب المشترك، ويمكن أستخدام برمنجانات البوتاسيوم في تعيين النيتريت بأكسدتها في وسط حمضي من حمض الكبريتيك المخفف بمحلول البرمنجانات كما في المعادلة الآتية:

$$2KMnO_4+5HNO_2+3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4+K_2SO_4+5HNO_3+3H_2O$$

وتستخدم برمنجانات البوتاسيوم أيضاً كعامل مؤكسد لكل من الأحماض متعدد الكاربوكسيل، وأحماض هيدروكسي كاربوكسيل، وحمض البوريك وحمض الفروميك، والفورمالدهيد، وحمض أسكوربيك (فيتامينC)، والبولي فينولات، وفي معظم هذه الحالات تتم المعايرة بطريقة المعايرة العكسية

(Backtitration) فضلاًعن استخدام طريقة المعايرة المباشرة والجدول(4 . 3. 6) يوضح أهم تطبيقات برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في الوسط الحمضي والقاعدي والمتعادل

الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل
البرمنجانات في وسط حمضي $MnO_4^{-1}+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{+2}+4H_2O$		البرمنجانات في وسط حمضي $MnO_4^{-1}+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{+2}+4H_2O$		البرمنجانات في وسط متعادل $MnO_4^{-1}+4H^++3e \rightleftharpoons MnO_2+2H_2O$	

MnO_2	Mn^{+2}	SbO_4^{-3}	Sb^{+3}	CO_2	$H_2C_2O_4$
البرمنجانات في وسط قاعدي $MnO_4^{-1}+3e+2H_2O \rightleftharpoons MnO_2+4OH^-$		$Fe(CN)_6^{-3}$	$Fe\ (CN)_6^{-4}$	CO_2	MC_2O_4
ناتج التفاعل	**الأيون المراد تقديره**	VO_3^-	VO^{+2}	HNO_3	HNO_2
IO_4^{-1}	IO_3^{-1}	MoO_4^{-2}	MO^{+3}	ASO_4^{-3}	AS^{+3}
IO_4^{-1}	I^{-1}	UO_2^{+2}	U^{+4}	Br_2	Br^-
CNO^-	CN^-	Ti^{+4}	Ti^{+3}	Sn^{+4}	Sn^{+2}
SO_4^{-2}	SO_3^{-2}	Nb^{+5}	Nb^{+3}	O_2	H_2O_2
SO_4^{-2}	HS^-	$ICN\left(CN^{-1}\right)$	I^{-1}	Fe^{+3}	Fe^{+2}

الجدول(4 . 3. 6) أهم تطبيقات برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في الوسط الحمضي والقاعدي والمتعادل

. حيث(M) = $(Pb^{+2}, Ag^{+1}, Ce^{+4}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Th^{+4}, La^{+3}, Co^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2})$

2 . السيريوم الرباعي Ce^{+4}

بعض الأمثلة لاستعمالات السيريوم الرباعي (Ce^{+4})

يستخدم السيريوم الرباعي (Ce^{+4}) غالباً على شكل ملح الكبريتات مذابة في H_2SO_4 ، ويحصل على أفضل النتائج عندما يكون تركيز الحمض (H_2SO_4) حوالي 0.5 عياري أو أكثر ، وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام السيريوم الرباعي (Ce^{+4}) في وسط قاعدي ، وذلك لترسب السيريوم على شكل ملح الهيدروكسيد ، وبالرغم من محاليل السيريوم الرباعي يتميز بلون أصفر غامق إلا أنه لا يستخدم عادة كدليل ذاتي ، وعليه فيلزم استخدام دليل أكسدة وأختزال لوني ، أو مقياس الجهد ، أو أي طريقة أخرى للكشف عن نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) ، وتكمن أهمية كبريتات السيريوم $Ce(SO_4)_2$ في كونها مادة قياسية أولية ، ومحاليلها مستقرة لفترة غير محدودة تقريباً ، ولا يتأثر أستقرارها بتركيز حمض الكبريتيك (H_2SO_4) ، كذلك يتضمن تفاعلها ناتجاً واحد عديم اللون ، بحالة تأكسد واحدة وهو السيريوم الثلاثي Ce^{+3} ، ويمكن استخدام السيريوم الرباعي (Ce^{+4}) في كثير من المعايرات التي استخدمت فيها البرمنجانات ($KMnO_4$) ، ويمكن معايرة محاليل المعاير (محاليل Ce^{+4}) مع اكسيد الزرنيخ (AS_2O_3) (ويستعمل حمض الأوزميك أو أيون اليوديد كعامل محفز) ، أو أكزالات الصوديوم أو الحديد النقي بعد اذابته وتعديل حالة تأكسده إلى (Fe^{+2}) أو كبريتات الحديدوز الأمونيومية . وأدلة الأكسدة والأختزال اللونية التي تستخدم عادة لهذه المعايرات هي فيروين أو 5 ، 6 ثنائي ميثيل فيروين ، أو حامض– N– فينيل انثرانيليك ، والجدول (5 ـ 3. 6) يوضح بعض تطبيقات كبريتات السيريوم الرباعي.

الجدول (5 . 3. 6) التطبيقات التي يستخدم فيها كبريتات السيريوم في وسط حمضي

$$Ce^{+4}+1e \rightleftharpoons Ce^{+3}$$

ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره

SO_4^{-2}	$S_2O_8^{-2}$	CO_2	$H_2C_2O_4$
UO_2^{+2}	U^{+4}	Fe^{+3}	Fe^{+2}
AsO_4^{-3}	As^{+3}	NO_3^{-}	NO_2^{-}
Ti^{+4}	Ti^{+3}	CU^{+2}	Cu^{+}(HCL)
$Fe(CN)^{-3}$	$Fe(CN)_6^{-4}$	MoO_4^{-2}	MO^{+5}
Cr^{+3}	Cr^{+2}	TeO^{-2}	Te^{+4}
VO_3^{-}	VO^{+2}	Ce^{+4}	Ce^{+3}
		O_2	H_2O_2

وكبريتات السيريوم الرباعي $Ce(SO_4)_2$، مفيدة أيضاً لتحليل (2،1 . دايول) وتكون نواتج التفاعلات في هذه الحالة حامض الفروميك وكيتونات.
فمثلاً يتكسر الجليسرول عند تفاعله مع السيريوم الرباعي كالآتي:

$$H_2\underset{|}{\overset{}{C}}(OH) - \underset{|}{C}(OH)H - \underset{|}{C}(OH)H + 8Ce^{+4} + 3H_2O \longrightarrow 3HCO_2H + 8Ce^{+3} + 8H^{+1}$$

3 . داي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

تعتبر داي كرومات البوتاسيوم عاملاً مؤكسداً ولكنها أقل من برمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$ وسحح سيريوم الرباعي وتتميز دايكرومات البوتاسيوم عن البرمنجانات البوتاسيوم بأنها مادة قياسية أولية يمكن الحصول عليها نقية جداً كما تتميز بثبات محاليلها حيث أنها مستقرة في الوسط الحمضي، وثابتة تجاه أيون الكلوريد ومن مساوئ داي كرومات البوتاسيوم أن أيون الكرومات $Cr_2O_7^{-2}$ ، أيوم الكروم Cr^{+3} يتخدان ألواناً شديدة برتقالية،خضراء على التوالي، ولا تستعمل داي كرومات البوتاسيوم كدليل ذاتي لتعيين نقطة النهاية في معايراتها،ولكن يتم تعيينها بأستعمال دلائل سلفونات ثنائي فينيل آمين الصوديوم في وجود حمض الفوسفوريك(H_3PO_4) كذلك يمكن أستعمال دليل (6،5 ثنائي ميثيل الفيروين وحامض ـ N . فينيل الانترانيليك) وتستعمل داي كرومات البوتاسيوم غالباً في تحليل الحديدوز (Fe^{+2}) في وجود حامض الهيدروكلوريك كما هوموضح في المعادلة التالية:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl \longrightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 7H_2O$$

كما يمكن تقدير الحديدوز في وجود حمض الكبريتيك H_2SO_4 كما في المعادلة الآتية

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

والجدول (6 . 3. 6) يوضح بعض تطبيقات داي كرومات البوتاسيوم المباشرة و الغيرمباشرة

والجدول (6 . 3. 6) تطبيقات داي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^{+} + 12e \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

الأيون المقدر	الناتج	نوع المعايرة

معايرة مباشرة	Fe^{+3}	Fe^{+2}
معايرة غير مباشرة	$Cr_2O_7^{-2}$	Cr^{+3}
معايرة غير مباشرة	Cl^-	ClO^-_3

4ـ الهالوجينات Halogens أن نصف التفاعل لزوج التأكسد والاختزال $\left(I_2 \;\&\; I^{-1}\right)$مفيد جداً في التحاليل الكيميائية الكمية ويكون جهد الاختزال لزوج التأكسد والاختزال هذا حوالي(0.53V) وتحتل هذه القيمة منتصف جدول جهود الاختزال والمعادلة التالية توضح نصف التفاعل لليود

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^{-1}$$

ويتمتع اليود(I_2) بدرجة كافية من القوة ليكون عاملاً مؤكسداً ، فهو يتفاعل مع كل من العوامل المختزلة القوية والعوامل المختزلة المتوسطة القوة، ويعتبر اليود من المواد المؤكسدة الضعيفة ،ويمكن إن يستخدم اليود (I_2) في معايرة العوامل المختزلة بطريقة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة،ولقد أصبحت المعايرات التى يستخدم فيها اليود من المعايرات الشائعة التطبيق وتشكل عنواناً بحد ذاتها ويطلق عليها المعايرات اليودمترية أو اليودية،ويستخدم اليود في التطبيقات العملية في المعايرات على شكل محلول يحتوي على أيون أيوديد، وبالتالي فإن اليود يتواجد في هذا المحلول على شكل الأيون المعقد (I_3^{-1})وأن نصف التفاعل يمكن كتابته بصورة صحيحة كما موضح بالمعادلة،ولكن دأئماً تستخدم الصيغة (I_2)

$$I_3^{-1} + 2e \longrightarrow 3I^{-1}$$

أن زوج الأكسدة والاختزال $\left(I_2 \,\&\, I^{-1}\right)$ لا يحتوي على أيون الهيدروجين إلا أنه حساس لقيم الأس الهيدروجين (pH) في محاليله فإذا كانت pH المحلول أكبر من (8) فإن جزء من اليود يختزل بينما يؤكسد الجزء الآخر ليعطي $\left(IO_3^-, I^-\right)$على التوالي،أما ّ ا كان المحلول حامضياً فيؤكسد أيون اليوديد ببطئ بواسطة أكسجين (O_2) الهواء الجوي معطياً اليود (I_2) ويمكن تحفيز عملية الأكسدة بواسطة الضوء لبعض من الأيونات الفلزية المختلفة، وحيث أن اليود يتصف بدرجة كافية من التطاير فمن المتوقع ، أن تكون الكمية المفقودة منه بالتبخر، ذات قيمة محسوسة ومن خصائصه أيضاً أنه قليل الذوبان في الماء إلا أن هذه الذائبية تزداد بوجود أيون اليوديد وذلك لتكون الأنيون(I_3^{-1})، ويتصف محلول اليود المخفف بلون أصفر شاحب وقد وجد بالخبرة العملية أن بداية ظهور هذا اللون أثناء المعايرة تعد مؤشر إلى بدء زيادة كمية اليود عن حاجة التفاعل ، وبالتالي يمكن الاعتماد على ظهور اللون الأصفر كدليل يشير إلى نقطة النهاية في هذه المعايرة ، ويستخدم النشأ كدليل في معايرات اليود لأنه يكون معقد أزرق غامق مع اليود ويمكن ملاحظة هذا اللون بسهولة عندما تكون التراكيز قليلة جداً ، وعليه فإن النشأ يعد دليلاً مفضلاً لهذه المعايرات ،وكذلك يمكن أستخدام اليود في تقدير بعض المركبات العضوية حيث يتم إضافة زيادة من اليود ثم تقدير الزيادة من اليود حيث يتم معايرة الزيادة مع ثيوكبريتات الصوديوم القياسي وكمثالاً علي ذلك تقدير حمض الاسكوربيك ومركبات الزرنيخ (As^{+3}) العضوية وحمض اليوريك وكواشف جرينيارد (R–Mg) وبعض الكيتونات الميثيلية (R–CO–R) والاسيتالدهيد (RCHO) ، ويعد البروم بالإضافة إلى اليود مفيداً جداً في التحليل الكيميائي

الكمي ، وتتضمن التطبيقات الرئيسية التي يستخدم فيها البروم كعامل مؤكسد ، تعين المجموعات الوظيفية العضوية كمياً ، هذا وليس من المفيد استخدام الكلورا واليود بدلاً من البروم في مثل هذه التفاعلات وذلك لتداخل بعض التفاعلات الجانبية واختلاف فعالية الأوليفينات تبعاً لتركيبها وغالباً ماتستخدم أحماض لويس كمواد محفزة مثل $AlBr_3$ و (II) Hg و Ag(I)

وكذلك يمكن تقدير الفينولات والامينات الاروماتية بتفاعلها مع البروم (Br_2) وذلك بضافة بروميد البوتاسيوم (KBr) صلباً ومحلول قياسي من برومات البوتاسيوم ($KBrO_3$) وبعد انتهاء التفاعل يقدر البروم المتبقي بإضافة يوديد بوتاسيوم (KI) الذي بدوره يحرر اليود الذي يقدر بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم القياسية ($Na_2S_2O_3$).

$$KBrO_3 + KBr + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Br_2 + H_2O$$
$$Br_2 + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

كما يمكن استعمال البروم واليود في التحليل الكمي لبعض مركبات الكبريت العضوية مثل تعين الميركابتن (mercaptan) الذي يتفاعل مع اليود على النحو التالي:

$$2RSH + I_2 \longrightarrow RSSR + 2HI$$

ولا تستخدم المعايرة المباشرة في هذه الطريقة ، وأنما تضاف كمية فائضة من اليود(I_2) ثم يتم معايرة الزيادة المتبقية من اليود مع ثيوكبريتات الصوديوم ويمكن تقدير كبريتيدات ثنائية إلالكيل وثنائي الكبريتيدات بعد إضافة البروم باستخدام BrO_3/Br^-& $/S_2O_3^{2-}I^{-1}$ كما توضح المعادلات التالية:

$$R_2S + 2Br_2 + 2H_2O \longrightarrow R_2SO_2 + 4HBr$$
$$RSSR + 5Br_2 + 4H_2O \longrightarrow 2RSO_2Br + 8HBr$$

كما يمكن استخدام البروم ،في تقدير سلفوناميد وحمض الاسكوربيك ويعد اليود مفيدا في تقدير حمض الاسكوربيك ومركبات الزرنيخ العضوية ذات التأكسد الثلاثي وحمض اليوريك ،ويعد أيون اليوديد مفيداً لتحليل البيروكسيدات العضوية التي تتضمن أحماض البيروكسي ، وثنائي أسيل وثنائي ألكيل البيروكسيدات وألكيل الهيدروبيروكسيدات

5. يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم:

يتميز هذان الملحان بأنهما مواد قياسية أولية وتمثلان عوامل مؤكسدة أقوى من اليود، و تتميز أيضاً بأنهما مواد مستقرة تجاه المواد العضوية مثل أوراق الترشيح والأحماض العضوية والكحولات ، ومحاليلها المائية مستقرة تماماً، والجدول (7 . 3 . 6) يوضح بعض الأيونات التي يمكن تعيينها بواسطة يودات البوتاسيوم مع ملاحظة أن بعض الطرق تتطلب ضبط لتركيز أيون الهيدروجين بحرص. بينما تتصف طرق أخرى بتفاعل بطئ قرب نقطة التكافؤ.

جدول (7 . 3. 6) تطبيقات يودات البوتاسيوم KIO_3 (وسط حمضي)

$$IO_3^{-1} + 6H^+ + 2Cl^{-1} \rightleftharpoons ICl_2^{-1} + 3H_2O$$

الأيون المراد تقديره	الناتـج	الأيون المراد تقديره	الناتـج
As^{+3}	AsO_4^{-3}	Fe^{2+}	Fe^{+3}
Sb^{+3}	SbO_4^{-3}	N_2H_4	N_2
$I^-(Cl^-)$	$I(Cl_2^-)$	CNS^-	$SO_4^{-2} + CN^-$
$I_2(Cl_2)$	$I(Cl_2^-)$	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
Sn^{+2}	Sn^{+4}	$S_2O_3^{-2}$	SO_4^{-2}
Tl^+	Tl^{+3}	$S_4O_6^{-2}$	SO_4^{-2}
Hg_2Cl_2	$HgCl_2$		

3. 6. 2. طرق المعايرات اليودية أو اليودمترية:

يعتبر محلول اليودمن المحاليل المؤكسدة وهناك تفاعلات يختزل فيها اليود، وأخرى ينطلق فيها اليود،تقسم الطرق اليوديةألى نوعين من المعايرات النوع ألاول المعايرات الأيوديمترية(Iodimetry) والنوع الثاني المعايرات الأيودومترية(Iodometry) والفرق بين النوعين ناتج من أن النوع الأول يستخدم فيها اليود بطريقة مباشرة أى بأستخدام محلول اليود القياسي الذي يحضر بأذابة اليود الصلب في محلول يوديد البوتاسيوم (10%)كما هو موضح في المعادلات التالية:

$$I_2 + KI \rightarrow KI_3$$

$$KI_3 \rightarrow I_2 + KI$$

أما في النوع الثاني فينتج اليود من تفاعل كيميائي ناتج عن أكسدة أيون اليوديد السالب(I^{-1}) الذى يضاف علي صورة ملح يوديد البوتاسيوم(KI) بواسطة مادة مؤكسدة مثل أيون الحديد الثلاثي إو أيون النحاس الثنائي

$$Cu^{+2} + 4I^{-1} \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$2Fe^{+3} + 2I^{-1} \rightarrow 2Fe^{+2} + I_2$$

ويتم تطبيق هذة المعايرات بطريقتين الطريقة المباشرة والتي يتم فيها أضافة اليود بكمية متكافئة إلي محلول المادة المختزلة كما توضح المعادلة: $Sn^{+2} + I_2 \rightarrow Sn^{+4} + 2I^{-1}$

ومن أهم التطبيقات العملية لهذة الطريقة هي تعين عنصر ألانتمون في خاماته حيث يعمل اليود علي إكسدة ألانتمون الثلاثي(Sb^{+3}) الي ألانتمون الخماسي(Sb^{+5}): $Sb^{+3} + I_2 \rightarrow Sb^{+5} + 2I^{-1}$

وثمتل طرق المعايرات المباشرة لليود طرق المعايرات إلايوديمترية(Iodimetry) والجدول(8 . 3 .6) يوضح أهم ألايونات التي يمكن تقديرها بطريقة المعايرةالمباشرة بواسطة اليود

الجدول(8 . 3 .6) تطبيقات اليود في المعايرات المباشرة

$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^{-1}$$

الأيون المقدر	الناتج
As^{+3}	AsO_4^{-3}
Sb^{+3}	SbO_4^{-3}
Sn^{+2}	Sn^{+4}

S	HS
SO_4^{-2}	SO_2
$S_4O_6^{-2}$	$S_2O_3^{-2}$
N_2	N_2H_4
S	كبريتيد المعادن

أما الطريقة الغير مباشرة فهي تمثل طريقة المعايرات ألايودومترية (Iodometry) وتتم هذة الطريقة بأضافة زيادة من محلول اليود إلي محلول المادة المختزلة ، ثم يتم معايرة الزيادة من اليود في المحلول بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم ، $I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons 2I^{-1} + S_4O_6^{-2}$

وتتم هذة المعايرة في وسط حمضي أو متعادل ، والجدول (9 . 3. 6) يوضح أهم المواد المختزلة التي يمكن تقديرها بهذه الطريقة

جدول (9 . 3. 6) اهم المواد المختزلة التي يتم تقديرها بالطريقة الغير مباشرة

الأيون المقدر	النـاتج	الأيون المقدر	النـاتج
$Fe(CN)_6^{-3}$	$Fe(CN)_6^{-4}$	IO_4^{-1}	I_2
MnO_4^{-1}	Mn^{+2}	IO_3^{-1}	I_2
Ce^{+4}	Ce^{+3}	BrO_3^{-}	Br
$Cr_2O_7^{-2}$	Cr^{+3}	ClO_3^{-}	Cl
Fe^{+3}	Fe^{+2}	$HClO^{-}$	Cl
Cu^{+2}	Cu^{+1}	Cl_2	Cl
O_3	O_2^{-}	Br_2	Br
H_2O_2	H_2O	I^{-1}	I_2
MnO_2	Mn^{+2}	NO_2^{-1}	NO
Ti(III)في محلول حمضي	$Ti^{+3} \rightleftharpoons Ti^{+4} + 1e$	ASO_4^{-3}	AsO_3
Cr(II)في محلول حمضي	$Cr^{+2} \rightleftharpoons Cr^{+3} + 1e$	SbO_4^{-4}	SbO_3

3. 6. 3. معايرة كارل فشر:

يعد كاشف كارل فشر مسححا ً مفيداً في تقدير كميات قليلة من الماء، ويتكون الكاشف من خليط اليود وثاني أكسيد الكبريت المذابين في خليط (ميثانول ـ بيريدين) يتفاعل الكاشف مع الماء تبعا للخطوات الموضحة بالمعادلات الكيميائية التالية.

$$C_5H_5N + I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\,C_5H_5N^{+}H\,I^{-} + C_5H_5N^{+}{-}SO_3^{-}$$

$$C_5H_5N^+SO_3^- + CH_3OH \longrightarrow C_5H_5N^+(H)CH_3SO_3^-$$

يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت SO_2 بواسطة اليود I_2 في وجود الماء لتكوين ناتج البريدين . ثالث أكسيد الكبريت الذي يتفاعل بدوره مع الميثانول لتكوين كبريتات مثيل البريدنيوم.

وتكون نسبة التفاعل واحد مول يود I_2 لكل جزء من الماء H_2O ، ويتفاعل الكاشف كارل فشر بسرعة مع الماء ويمكن استخدامه في طريقة المعايرة المباشرة حيث أن الزيادة الأولى من اليود تعطى للمحلول لوناً أصفر ويمكن استخدام المعاير دليلاً ذاتياً، ويكون تميز نقطة النهاية صعباً على الكثيرمن الأشخاص، ويتطلب ذلك خبرة عملية ، وكاشف كارل فشر المثيلي غيرمستقر ويجب معايرته دائماً، ويمكن تحضير كاشف أكثر استقرار ً بتعويض الميثانول بأيثلين جلايكول أحادي مثيل إيثر ($CH_3{-}OCH_2CH_2OH$) ويعد الماء النقي أو طرطرات الصوديوم ثنائية ماء التبلور في مذيب الميثانول محاليل قياسية أولية مفيدة، ويمكن باستخدام معايرة كارل فشر تقدير مياه التميؤ والماء في المذيبات العضوية والماء الممتص.

3. 6. 4. تنظيم حالة التأكسد:

كما سبق وذكرنا يجب أختزال النموذج إلى حالة تأكسد صغيرة قبل معايرته مع المؤكسد ، وذلك بإضافة كمية زائدة من العامل المختزل إلى المحلول بعد إذابة النموذج لحفظ حالة تأكسد النموذج ، كما يجب إزالة الزيادة من العامل المختزل والتي قد تتفاعل مع المعايرالمؤكسد ، ويتم أزالة الزيادة من وسط التفاعل بطرق متعددة وهذه الطرق موضحة بالجدول (10 ـ 3. 6) ، وتنظيم حالة التأكسد تتم بواسطة مركبات أوفلزات مختزلة وهي تستخدم لتنظيم النموذج ألي حالة تأكسد صغيرة ، ويتبين من جهد الاختزال التقريبي الموضحة بنفس الجدول المذكور أن الخارصين Zn يكون أكثر قدرة على الاختزال من المواد الأخرى ، أن المركبابن هيدروكسيل آمين ، الهيدروكلوريد وكلوريد القصيدير مفيدين في اختزال الحديد الثلاثي (Fe(III إلى الحديد الثنائي (Fe(II ، كما يستعمل هيدروكسيل أمين الهيدروكوريك أيضاً لاختزال النحاس الثنائي إلى النحاس الأحادي ، ويعتبر هيدروكسيل آمين الهيدروكلوريد ($NH_2OH.Cl$) عاملاً مختزلاً معتدل القوة وهو الذي يجب إزالته بطريقة المعايرة ولا يمكن إجراء ذلك ببساطة ولهذا فإنه لا يستعمل غالباً في طرق المعايرة وعلى أية حال فإنه مناسب الاستعمال في تقدير الحديد والنحاس بالطريقة الطيفية باستخدام الفنانثرولين ككاشف يعمل على تكوين معقدات ملونة مع الحديد الثنائي (Fe(II والنحاس الأحادي Cu^+ وعلى العكس من ذلك حيث يزال كلوريد القصدير $SnCl_2$ بإضافة كلوريد الزئبق $HgCl_2$ وتكون التفاعلات عند اختزال الحديد كما يأتي:

$$Fe^{+3} + Sn^{+2}{}_{\text{زيادة}} \longrightarrow 2Fe^{+2} + Sn^{+4}$$

$$Sn^{+2} + 2HgCl_{\text{زيادة}} \longrightarrow Hg_2Cl_{2\,\text{صلب}} + Sn^{+4} + 2Cl^{-1}$$

بما أن قابلية ذوبان كلوريد الزئبق غير كافية فإنه يتداخل في معايرة الحديد الثنائي (Fe(II مع المعايرة المؤكسدة ، أما في حالة وجود زيادة كبيرة من كلوريد القصدير ($SnCL_2$) فمن المحتمل أن يحدث تفاعل آخر ممثلاً في المعادلة التالية: $Hg_2Cl_{2\ \text{صلب}} + Sn^{+2} \longrightarrow 2Hg + Sn^{+4} + Cl^{-1}$

ويتم الاستدلال على وجود زيادة من $SnCl_2$ بتكون راسب أسود أو رمادي ، ويتداخل الزئبق عند استخدام الدايكرومات أو البرمنجانات معايراً و بالرغم من عدم وجود أ شارة تدل على أنجاز تفاعل كلوريد القصدير ($SnCl_2$) مع الحديد الثلاثي Fe^{+3} في محلول حمض الهيدروكلوريك ، فيجب أن يؤخذ وجود الكلوريد بعين الاعتبارعند اختيار المعاير المؤكسد.

جدول (10 . 3. 6) يوضح ظروف الاختزال لبعض العوامل المختزلة وطرق أزالة الزيادة من العامل المختزل

ظروف إزالة الزيادة	فرق جهد الاختزال التقريبي	العامل المختزل
ترشيح	+ 0.8 V	Ag
ترشيح	+ 0.2 V	Bi
غليان في الحمض	+ 0.2 V	Na_2SO_3 SO_2
.	.	$NH_2OH.HCl$
تأكسد بواسطة $HgCl_2$	+ 0.15 V	$SnCl_2$
غليان	+ 0.14 V	H_2S
غليان	.	$Na_2S_2O_3$
ترشيح	− 0.13 V	Pb
ترشيح	− 0.4 V	Cd
ترشيح	+ 0.77 V	Zn

3. 6. 5. أهم العوامل المختزلة:

يعد مجال استخدام تطبيق معايرات الاختزال أقل اتساعاً من معايرات المؤكسدة والسبب في ذلك هو استقرار معايرات الاختزال حيث أن جميع العوامل المختزلة المفيدة تميل إلى تأكسد هوائي (أي بواسطة أكسجين الهواء الجوي) وكلما كان العامل المختزل جيداً زاد ميله للتفاعل مع الأوكسجين ويمكن التغلب على هذه المشكلة بمعايرة المعاير بإستمرار لضبط تركيزه أما في الحالات الشديدة فيمكن حماية المعاير من الأكسجين بخزنة تحت هواء جوي مشبع بالنيتروجين ، والجدول (11 . 3. 6) يبين قائمة بالمعايرات المختزلة الشائعة الاستعمال.

جدول (11 . 3. 6) قائمة بالعوامل المختزلة المستعملة كمواد قياسية ومعايرات

الكاشف	وسط التفاعل	التفاعل النصفي	الجهد القياسي $E^A(V)$
$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O^{(B)}$	حمضي	$Fe^{+3} + 1e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	+ 0.8
$Fe^{(B)}$	حمضي	$Fe^{+3} + 1e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	+ 0.8

$FeSO_4$ (B)	حمضي	$Fe^{+3}+1e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	+ 0.8
As_2O_3 (B)	حمضي	$H_3AsO_4+2H^{+}+2e \rightleftharpoons H_3AsO_3+H_2O$	+ 0.6
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	متعادل	$S_4O_6^{-2}+2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{-2}$	+ 0.1
Cr^{2+}(يحضرعند المعايرة)	حمضي	$Cr^{+3}+1e \rightleftharpoons Cr^{+2}$	− 0.4
Ti^{3+}	حمضي	$Ti^{+4}+1e \rightleftharpoons Ti^{+3}$	+ 0.1
KI (B)	حمضي، متعادل، قلوي	$I_2+2e \rightleftharpoons 2I^{-1}$	+ 0.6
$K_4Fe(CN)_6$ (B)	حمضي	$Fe(CN)_6^{-3}+1e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{-4}$	+ 0.4
$Na_2C_2O_4$ (B)	حمضي ضعيف، متعادل	$2CO_2+2e \rightleftharpoons C_2O_4^{-2}$	− 0.5
$SnCl_2$	حمضي	$Sn^{+4}+2e \rightleftharpoons Sn^{+2}$	+ 0.1
H_2S	حمضي	$S+2H^{+}+2e \rightleftharpoons H_2S$	+ 0.1

. A يعتمد الجهد علىpH وظروف التجربة الأخرى،B متوفرعلى هيئة قياسي أولي.

3. 6. 6. المختزلات الفلزية:

تتميز المختزلات الفلزية بسهولة وذلك لإمكانية إزالتها من النظام كما تستخدم فيتحضير المعايرات، بالإضافة إلى تنظيم حالة تأكسد النموذج، ويمكن أستخدام المختزلات الفلزية أما على صورة فلزات حرة أو على صورة ملغمات مثل ملغم الخارصين (Hg–Zn) وملغم الفضة (Hg–Ag) ومع أن استخدام كلا الصورتين متشابهة في التطبيقات العملية إلا أن الملغمات تؤدي إلى اختزال تام وتكون كمية الفلز المستخدمة اقل (أي إن عملية الاختزال أسرع) ويمكن أيضا إعادة استخدام الملغم مرات عديدة كذلك ليس من الضروري إجراء معايرات ضبط لها ، وتتلخص طريقة أستخدام هذه المختزلات الفلزية ، بملاء أنبوب زجاجي بقطع صغيرة من ملغم الخارصين ، ثم تمرر العينة (تكون عادة محمضة بحمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك) خلال العمود بسرعة لا تتجاوز (25 مل/ دقيقة) ، يستخدم محلول حمضي لغسل الملغم ، وتخليص ما تبقى من العينة فيه ، ويجمع سائل العينة وسائل الغسيل معاً ، ثم تجرى عملية المعايرة ، ومن أهم هذه المختزلات الفلزية:

. ملغم الخارصين كعامل مختزل: يعد ملغم الخارصين عامل مختزل فعال يمكن استخدامه في تحضير محاليل لأيونات التيتانيوم الثلاثي (Ti^{+3}) و الكروم الثنائي (Cr^{+2}) التي تعمل بدورها كعوامل مختزلة مفيدة ، كذلك يعمل هذا المختزل على إزاحة أيونات كل من Cu و Ag من محلول العينة وذلك باختزالها إلى الصورة الفلزية من شروط استخدام هذا المختزل خلو محلول العينة من حمض النيتريك (HNO_3) ، لأن الحمض يختزل إلى (NH_2OH) ، والذي بدوره يتفاعل مع المعاير المؤكسد، كذلك يجب أن لا تحتوي العينة على

بعض المواد العضوية مثل ألاخلات ، ويمكن إزاحة هذه المواد إن وجودة في العينة بتسخين العينة مع حمض الكبريتيك المركز حتى تتصاعد أبخرة الحامض وذلك قبل أن تمرر العينة خلال العامل المختزل.
وتتميز كثير اً من نواتج الاختزال بالخارصين بشدة نشاطها ، أي أنها غير مستقرة مثل الثيتانيوم الثلاثيTi^{+3}و الكروم الثنائيCr^{+2} فتجميع نواتج الاختزال هذه ، أما تحت النيتروجين ، أوأن تمرر في محلول يعمل كوسيط لحفظها مثل محلول الحديديك (محلولFe^{+3}) ، فمثلاً عند تعين التيتانيوم (Ti) يمرر محلوله خلال المختزل مباشرة إلى محلول الحديديك (محلولFe^{+3}) حيث يعمل التيتانيوم على اختزال الحديديكFe^{+3} إلى الحديدوز Fe^{+2} بصورة متكافئة ويتم معايرة الحديدوز الناتج باستعمال عامل مؤكسد مناسب ، وحيث لا يمكن فصل التيتانيوم الثلاثي منفرداً وذلك لشدة نشاطه.
ـ مملغم الفضة كعامل مختزل: إن مملغم الفضة كعامل مختزل هو اقل قدرة علي الاختزال من مملغم الخارصين والسبب في ذلك يرجع الي ان الفضة تكون مغطاة بطبقة من كلوريد الفضة لهذا السبب يفضل دأئما استخدام حمض الهيدروكلوريك علي حمض الكبريتيك كوسط حمضي عند أستخدام مملغم الفضة ، و الجدول (12 . 3. 6) يوضح أهم المختزلات الفلزية ونواتج تفاعلاتها

الجدول (12 . 3. 6) المختزلات الفلزية

الأيونات الفلزية	النواتج	
	$Zn(H_2SO_4)$	Ag(HCl)
Fe^{+3}	Fe^{+2}	Fe^{+2}
Ti^{+4}	Ti^{+3}	لا يحدث تفاعل
$Cr_2O_7^{-2}$	Cr^{+2}	Cr^{+3}
MnO_4^{-1}	Mn^{+2}	Mn^{+2}
MoO_4^{-2}	Mo^{+3}	Mo^{+5}
VO_3^{-1}	V^{+2}	VO^{+2}
UO_2^{+2}	U^{+4} , U^{+3}	U^{+4}
Cu^{+2}	Cu^{O}	Cu^{+1} (على صورة معقد)
Ag^{+1}	Ag^{O}	لا يحدث تفاعل
Al^{+3}	لا يحدث تفاعل	لا يحدث تفاعل

3. 6. 7. معايرات مختزلة أخرى:

تعد كل من أيونات التيتانيوم الثلاثي والكروم الثنائي والقصدير الثنائي عوامل مختزلة قوية ، وبالتالي يمكن استخدامها كمواد معايرة ، ومع ذلك فمن الصعوبة بمكان أستخدام هذه المواد في التطبيقات العملية وذلك للأسباب التالية:

. ميلها الشديد في التفاعل مع أكسجين الهواء الجوي.
. يجب تحضيرها قبل استعمالها مباشرة.

. يتم حفظها تحت غطاء من النيتروجين.
. يجب معايرتها وضبط تركيزها من وقت إلى آخر
ولكن يمكن أستخدامها لتحليل مجموعتي النيتروز والنيترو كما هو موضح في المعادلات التالية:

$$RNO + 6Ti^{+3} + 6H^{+} \longrightarrow RNH_2 + 6Ti^{+4} + 2H_2O$$

$$RNO_2 + 6Cr^{+2} + 6H^{+} \longrightarrow RNH_2 + 6Cr^{+3} + 2H_2O$$

كما يبرز من بين هذه العوامل المختزلة محلول الحديد الثنائي(Fe^{2+}) الذي غالباً ما يستخدم كعامل مختزل ولكن ليس كمعاير، إذ من المعتاد أن تضاف كمية محددة وفائضة من محلول الحديد الثنائي إلى العامل المؤكسد وتعاير بعد ذلك الكمية الزائدة من الحديد الثنائي بمحلول قياسي لعامل مؤكسد والجدول (13 . 3. 6) يبين العوامل المؤكسدة التي يمكن تعيينها بهذا الأسلوب التقني.

جدول (13 . 3. 6) تطبيقات الحديد الثنائي (الحديدوز Fe^{2+})

(التفاعل): Fe^{3+} + الناتج $\rightarrow$ زيادة Fe^{2+} + العامل المؤكسد

(المعايرة): ناتج للمعايرة + Fe^{3+} $\rightarrow$ المعاير المؤكسد + زيادة Fe^{2+}

الأيون المقــدر	النـاتج
ClO_3^{-1}	Cl^{-1}
NO_3^{-1}	NO
H_2O_2	H_2O
VO_3^{-1}	VO_2^{+2}
Ce^{+4}	Ce^{+3}
MnO_4^{-1}	Mn^{+2}
CrO_7^{-2}	Cr^{+3}

3. 7. 1. تطبيقات عملية علي معايرات الأكسدة و الاختزال:

جميع هذه التطبيقات العملية الممثلة في التجارب التالية سوف تتم فيها الحسابات بأستخدام التركيز المولاري (مول/لتر) وعليه يجب الأخذ في الاعتبار وزن معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال الذى يمثل المعايرة ، لأن عملية الحسابات عند استخدام التركيز المولاري تعتمد على النسب المولية (يعتمد على عدد المولات بالنسبة للمواد المؤكسدة والمواد المختزلة)

التجربة (1)

تقدير مولارية وتركيز برمنجانات البوتاسيوم ($KMno_4$) عن طريق معايرتها بمحلول قياسي من أوكزالات

الصوديوم ($Na_2C_2O_4$) تركيزه 0.05M

الهدف من التجربة:

حساب التركيز المولاري والتركيزبالوحدات المختلفة لبرمنجانات البوتاسيوم عند معايرتها بمحلول قياسي من اكزالات الصوديوم القياسية (0.05M) وتجرى هذه التجربة لضبط عيارية محلول برمنجات البوتاسيوم لأنها مادة قياسية ثانوية

معادلة التفاعل:

$$5C_2O_4^{-2}+2MnO_4^{-1}+16H^+ \rightleftharpoons 10CO_2+2Mn^{+2}+8H_2O$$

$$5Na_2C_2O_4+2KMnO_4+8H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+10CO_2+8H_2O$$

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي لأكزالات الصوديوم (0.05M)

. محلول برمنجانات البوتاسيوم مجهول التركيز.

يحضر بإذابة (7.902 جم تقريباً من برمنجانات البوتاسيوم) في 1 لتر ماء خالي من الأيونات ويسخن المحلول لمدة نصف ساعة بدرجة أقل من درجة الغليان ثم يرشح المحلول على صوف زجاجي ثم ينقل الراشح إلى زجاجة بنية اللون وتخزن في مكان مظلم (حتى لا يتم اختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز).

. محلول حمض الكبريتيك (2 M)

. الدليل (لايوجد دليل في هذه المعايرة لان البرمنجانات دليل ذاتي)

. السحاحة . دورق مخروطي . الماصة قياسية . كأس سعة 400 مل . حامل السحاحة . ساق زجاجية . سخان كهربائي . دورق قياسي سعة 1000مل

خطوات التجربة:

حضر محلول قياسي (0.05 M) من اكزالات الصوديوم النقية

ـ ويتم تحضيرها بإذابة (6.7 جم) من ملح اكزالات الصوديوم ($Na_2C_2O_4$) في 1 لتر ماء خالي من الأيونات وبواسطة الماصة القياسية خذ 50مل من المحلول القياسي من اكزالات الصوديوم في دورق مخروطي ثم أضف إليه 15 مل من حمض الكبريتيك H_2So_4 (2M)

ـ بعد تنظيف السحاحة بالماء المقطر تنظف بقليل من محلول البرمنجانات المجهولة التركيز ثم إملاء السحاحة بمحلول البرمنجانات وأضبط المحلول على صفر التدريج وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية وتأكسد من امتلاء الجزء السفلي تحت الصنبور .

. سخن محلول الاكزالات في الدورق المخروطي حتى درجة ($60\ C^{\circ}$) (إلى قرب الغليان) .

. ابدأ عملية المعايرة بتنقيط محلول برمنجانات البوتاسيوم قطرة قطرة على محلول اكزالات الصوديوم الساخن واستمر في عملية المعايرة حتى يصبح لون المحلول بنفسجي محمر (وردياً قاتماً) ورج المحلول جيداً حتى ثبات اللون وإذا تم وزال اللون من المحلول إلى درجة ($60C^{\circ}$) ثم أستمر في تنقيط محلول البرمنجانات مع الرج حتى الحصول على اللون بنفسجي محمر فاتح لا يزول بالرج وسجل الحجم المستهلك من البرمنجانات

.

ـ أعد عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم بالنسبة لبرمنجانات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة

ملاحظة:عند تكون راسب بني أثناء عملية المعايرة فإن ذلك يدل على أن المحلول الموجود في دورق المخروطي بارد أو كمية حمض الكبريتيك المضافة غير كافية وللتغلب على ذلك يتم تسخين المحلول مرة أخرى أو إضافة مزيد من الحمض ثم تستمر في عملية المعايرة .

الحسابات:

من معادلة التفاعل الموزونة نجد أن...... $2mol\ KMno_4 \equiv 5mol\ Na_2C_2o_4$

عدد مللي مولات البرمنجانات = عدد مللي مولات الاكزالات

$$M_1\times V_1 = M_2\times V_2$$

ولكي يتم تكافؤعدد مللي مولات....... يتم ضرب عدد مللي مولات البرمنجانات$(M_1\times V_1)\times 5$

.... وعدد مللي مولات الاكزالات$(M_2\times V_2)\times 2$

$$5\times(M_1\times V_1)_{KMnO_4} = 2\times(M_2\times V_2)_{Na_2C_2O_4}$$

ثم نعوض بالقيم في المعادلة

$$5(M_1\times V_1)_{KMnO_4} = 2(0.05\times 50)_{Na_2C_2O_4}$$

$$\therefore M_{1KMnO_4} = \frac{2(0.05\times 50)}{5\times(V_1)} = mol/L$$

حيث V_1 متوسط حجم برمنجانات البوتاسيوم من السحاحة بعد المعايرة بعد حساب المولارية يتم حساب التركيز بالوحدات المختلفة حسب المطلوب.

التجربة (2)

تقدير مولارية وتركيز ثاني كرومات البوتاسيوم$(K_2Cr_2O_7)$ كعامل مؤكسد بمعايرته مع محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم تركيزه (0.025M) $FeSO_4(NH_4)_2\ SO_46H_2O$

الهدف من التجربة:

إيجاد مولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول مجهول من ثاني كرومات البوتاسيوم $(K_2Cr_2O_7)$ عن طريق معايرات الأكسدة والاختزال بواسطة محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم .

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول مجهول التركيز من ($K_2Cr_2O_7$)

. محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم (0.025 M مول / لتر)

. دليل ثنائي فنيل أمين . يحضر بإذابة 1 جم في 100 مل حمض كبريتيك مركز

. خليط من حمضي الكبريتيك والفوسفوريك المركزين بنسبة (1:1)

. سحاحة حامل السحاحة – ماصة قياسية – دورق مخروطي – كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية

معادلة التفاعل:

$$Cr_2O_7^{-2}+14H^{+}+6e \rightleftharpoons 2Cr^{+3}+7H_2O$$

$$6Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}+1e$$

$$Cr_2O_7^{-2}+14H^{+}+6Fe^{+2} \rightleftharpoons 2Cr^{+3}+6Fe^{+3}+7H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4+6FeSO_4 \longrightarrow K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O+3Fe_2(SO_4)_3$$

خطوات التجربة:

. نطف أدوات التجربة بالماء المقطر جيداً وبقليل من المحاليل المستخدمة.

ـ بعد تنطف السحاحة بقليل من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المستعمل في المعايرة ، أملأ السحاحة حتى علامة الصفر التأكد من عدم وجود فقاعات هواء اخلها وأمتلاء الجزء ماتحت الصنبور.

ـ خذ بالماصة 25 مل من محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم القياسي0.025M في دورق المعايرة، ثم أضف إلى الدورق 10مل من خليط حمض الكبريتيك والفوسفوريك(حيث يعمل هذا الخليط على وضوح لون الدليل عند نقطة نهاية التفاعل).

. أضف إلى الدورق قطرتين من دليل ثنائي فينيل أمين.

ـ أبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم من السحاحة قطرة ، قطرة مع الرج على محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم واستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول في الدورق القياسي إلى اللون الأرجواني أي حتي الوصول إلى نقطة التكافؤ . وسجل الحجم المستهلك من السحاحة (Vml)

.كرر الخطوات السابقة ثلاث مرات ثم أحسب متوسط الحجم المستهلك من السحاحة .

الحسابات:

من معادلة التفاعل الموزونة نجد أن........ $1mol\ (K_2Cr_2O_7) \equiv 6\ mol\ (Fe^{+2})$

$$M_1 \times V(K_2Cr_2O_7) = M_2 \times V_2\ (Fe^{+2})$$

$$6(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

ثم نعوض بالقيم في المعادلة :

$$6\left(M_1 \times V_1\right)_{(K_2Cr_2O_7)} = (0.025 \times 25)_{(Fe^{+2})}$$

$$\therefore M_{1(K_2Cr_2O_7)} = \frac{0.025 \times 25}{6\left(V_1\right)} = mol/L$$

حيث (V_1) متوسط حجم ثنائي كرومات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة بعد حساب المولارية يتم حساب

التركيز بالمول/100مل و التركيز بالملجرام /1مل و التركيز بالمول/0.5لتر و التركيز بالملجرام/20مل

التجربة (3)

تحليل عينة من خام الحديد وتقدير النسبة المئوية و كمية الحديد في هذه العينة بأستخدام محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر) .

. الهدف من التجربة:

تعين مولارية وتركيز الحديد في خاماته أو في محلول عينة ما تحوي الحديد وذلك عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/ لتر)،تحتوي خامات الحديد بصورة عامة على أشكال عديدة من الحديد بعضها يحتوي على ($FeSio_3$ & Fe_S & $FeCo_3$ & Fe_3O_4 & Fe_2O_3 & FeO) وهي على التوالي أكسيد الحديدوز، أكسيد الحديديك ، أكسيد الحديد المغناطيسي، كربونات الحديدوز، كبريتيد الحديد ، سلكات الحديديوزوعند تحليل عينة من خام الحديد تتم عملية التحليل كالآتي:

. يتم إذابة خام الحديد .

. اختزال الحديديك إلى حديديوز وذلك باستخدام عامل مختزل .

. يتم التخلص من زيادة العامل المختزل .

. تجري عملية المعايرة مع المحلول القياسي المستخدم .

. المواد والأدوات المطلوبة

. محلول خام الحديد يتم تجهيزه بسحق الخام إلى مسحوق ناعم كما يجب حرقه في بوتقة حرق لمدة عشرة دقائق وذلك للتخلص من المواد العضوية ، ثم يداب مسحوق الخام في حمض الهيدروكلوريك (HCl) وتزداد سهولة الذوبان بإضافة قليل من كلوريد القصديروز، ثم يرشح المحلول نظراً لوجود بعض السليكات غير الذائبة التي يتم صهرها بعد الترشيح مع كربونات الصوديوم ليتكون ناتج له قابلية الذوبان في الحمض كما في المعادلة الآتية:

$$FeSiO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow FeCO_3 + Na_2SiO_3$$

. حمض الهيدروكلوريك(1:1)

ـ محلول كلوريد القصديروز الذي يحضر بإذابة15جم من($SnCl_2 2H_2O$) في 100مل من حمض الهيدروكلوريك .

. محلول كلوريد الزئبقيك المشبع

. حمض الكبريتيك المخفف (1 : 5)

. حمض الفوسفوريك (85%)

. محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر)

. محلول دليل ثنائي فينيل الأمين الذي يحضر بإذابة1جم من الدليل في100مل حمض الكبريتيك المركز

. خطوات التجربة:

تجهيز محلول العينة المجهولة من خام الحديد ويتم ذلك كالآتي:

. سخن (3 جم) من خام الحديد لمدة ساعة عند درجة حرارة $110C^o$ ثم برده في مجفف ، ثم زن بدقة وزنه مقداره (0.35 جم) من الخام المجفف وأنقله إلى كأس سعة 400 مل ، ثم أضف إليه 30 مل حمض الهيدروكلوريك (1:1) ثم غطي الكأس بزجاجة ساعة وسخن محتويات الكأس إلى قرب درجة الغليان لمدة تتراوح ما بين (45 – 60 دقيقة) ـ ثم اتركه لمدة نصف ساعة على صفيحة ساخنة (سخان كهربائي على أقل درجة حرارة) حتى يذوب كل الخام الموجود في ا لكأس (أي حتى تختفي كل المادة الداكنة وتتحول إلى مادة صلبة عديمة اللون)

. رشح محتويات الكأس وأغسل قعر زجاجة الساعة بالماء المقطر داخل قمع على الدورق القياسي ثم أغسل القمع وأكمل الحجم إلى 250 مل بالماء المقطر حتى العلامة ورج المحلول للتجانس.

. خذ 50مل من محلول خام السابق التحضير في دورق مخروطي سعة 400 مل ثم أضف إليه5 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم سخن إلى قرب درجة الغليان.

.بواسطة قطارة أضف قطرات متعاقبة من كلوريد القصديروز الحديث التحضير الذي يعمل على اختزال كل أيونات الحديديك في عينة الخام إلى أيون حديدوز (أي حتى يختفي لون أيون الحديديك المصفر) ثم أضف زيادة قطرة أو قطرتين من كلوريد القصديروز .

ـ برد المحلول باستخدام ماء الصنبور ، وأضف بسرعة 10 مل من محلول كلوريد الزئبقيك المشبع مع ملاحظة أن هذا المحلول (سام جداً) لهذا يضاف من أسطوانة مرجة أو بواسطة ماصة آلية ولا يتم إضافته بالماصة العادية لأي سبب .

يجب ملاحظة تكون راسب أبيض حريري بكميات صغيرة عند إضافة كلوريد الزئبقوز المشبع وهذا الراسب هو ناتج التفاعل التالي:

$$2HgCl_2+Sn^{+2} \rightleftharpoons Hg_2Cl_2+Sn^{+4}+2Cl$$

وإذا حدث ولم يتكون راسب رمادي أو أسود فيجب إهمال هذا المحلول وحذفه والبدء بالعمل على محلول جديد.

ـ أضف إلى الدورق المخروطي (200مل) ماء مقطرو(10مل) حمض الكبريتيك مخفف (1: 5) و(5مل) من حمض الفوسفوريك المركز، حيث يعمل حمض الفوسفوريك وحمض الكبريتيك على وضوح لون الدليل عند نقطة التكافؤ.

. أضف 6 قطرات من دليل ثنائي فينيل الأمين

ـ إبدأ عملية المعايرة بتنقيط محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي (0.025) قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يتغير لون المحلول عند نقطة التكافؤ إلى اللون البنفسجي المزرق وسجل الحجم المستهلك من السحاحة من $K_2\ Cr_2\ O_7$ ، كرر التجربة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم المستهلك.

الحسابات:

من معادلة التفاعل: $6Fe^{+2} + Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$

$$6mol(Fe) \equiv 1mol(Cr_2O_7^{2-})$$

$$M_1 \times V_1(Fe) = M_2 \times V_2(Cr_2O_7^{2-})$$

$$1(M_1 \times V_1)(Fe) = 6(M_2 \times V_2)(Cr_2O_7^{2-})$$

$$1(M_1 \times V_1)_{(Fe)} = 6(M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$\therefore M_{1(Fe)} = \frac{6(M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}}{V_1} = mol/L$$

بعد حساب المولارية يتم حساب التركيز بالمللي مول/ 10مل& بالملجرام/ 0.1 لتر

$$C_{(mmol/10ml)} = \frac{M_{(mol/L)} \times 10^3}{100} = mmol/10ml$$

$$C_{(mg/0.1L)} = \frac{M_{(mol/L)} \times MOl.Wt_{(g/mol)} \times 10^3}{10}$$

حساب النسبة المئوية للحديد في عينة الخام المدروسة

عدد مللي مولات الحديد = عدد مللي مولات ثاني كرومات البوتاسيوم

$$6(M_1 \times V_1)_{(Cr_2O_7^{-2})} = \frac{Wt_g}{MOl.Wt}(Fe)$$

$$\%Fe = \frac{Wt_g\ (Fe)}{Wt_g\ (sempel)} \times 100$$

التجربة (4)

تقدير النحاس في أحد أملاحه الذائبة بطريقة المعايرات اليوديدية (بأستخدام محلول10%من يوديد البوتاسيوم).

الهدف من التجربة: تعين مولارية وتركيز أيون النحاس في محلول أحدى أملاحه الذائبة مثل (كبريتات النحاس) $2Cu^{+2} + 4I^{-1} \longrightarrow 2CuI + I_2$ (يود متحرر)

يتفاعل كاتيون النحاس الثنائي (II) مع أنيون اليوديد طبقاً للمعادلة السابقة حيث يتكون راسب أبيض من يوديد النحاس ، وهذا الراسب لس له أي تأثير على معايرة اليود المتحرر من التفاعل السابق والذي تتم معايرته بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم $(Na_2S_2O_3.5H_2O)$ 0.05M ويتم التفاعل بين

اليود المتحرر وثايوكبريتات الصوديوم وفقاً للمعادلة الآتية

$$2S_2O_3^{-2} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^{-1}$$

ويستخدم دليل النشا كدليل في هذه المعايرة حيث يكون اليود متراكب ازرق مع دليل النشأ ويزول هذا اللون عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ)

أم أملاح النحاسيك تتفاعل مع يوديد البوتاسيوم حيث يترسب يوديد النحاسيك أولاً ويتحلل مباشرة إلى يوديدالنحاسوز (CuI) وهو عبارة عن راسب ابيض ويود I_2 حيث يدوب اليود في زيادة محلول يوديد البوتاسيوم ملوناً المحلول باللون البني المحمر ويعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) وهذه المعايرة هي معايرة يوديدية غير مباشرة

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول كبريتات نحاس مجهولة التركيز

. محلول 10% من يوديد البوتسيوم ، ويحضر بإذابة10جم من ملح يوديد البوتاسيوم في 100مل ماء مقطر

. ثايوسيانات البوتاسيوم أو تايوسيانات الأمونيوم (5%)

. حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروكلوريك (5 N)

. يودات البوتاسيوم KIO_3 قياسي (0.05 M) تستخدم لضبط مولارية محلول تايوكبريتات الصوديوم القياسي

. محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي (0.05 M) ويتم ضبط مولاريتها عن طريق معايرتها بواسطة يودات البوتاسيوم المضاف إليها محلول يوديد البوتاسيوم (15مل) ليحرر ($3I_2$) ثلاثة جزيئات من اليود الذي يعاير بواسطة ثايوكبريتات الصوديوم ويتم حساب مولارية الثايوكبريتات لضبط مولاريتها

. الدليل (محلول النشأ) الذي يحضر بمزج (2جم) من النشا القابل للذوبان و10 حم من يوديد الزئبقيك مع قليل من الماء المقطر ثم أضف العالق ببطئ إلى لتر من الماء المقطر المغلي ويتم استعماله كل (5 مل من محلول النشا لكل 100مل من محلول العينة)

ـ السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس زجاجية سعة 400مل . ساق زجاجية . سخان كهربائي

. خطوات التجربة:

. إملأ السحاحة بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي حتى صفر التدريج مع ملاحظة عدم وجود فقاعات هواء والتأكد من أمتلاء الجزء ما تحت الصنبور.

. أنقل بالماصة 50 مل من محلول كبريتات النحاس المجهول التركيز إلى دورق مخروطي سعة 250 مل ثم أضف إلى الدورق 2 مل من حمض الكبريتيك والهيدروكلوريك (5N)

. اضف إلى الدروق المخروطي (15 مل من محلول يوديد البوتاسيوم 10% ولاحظ ماذا يحدث للمحلول)

ـ إبدء عملية المعايرة لليود المتحرر في الدورق المخروطي بواسطة محلول الثايوكبريتات القياسي بتنقيط المحلول من السحاحة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى يصبح لون المحلول أصفر شاحب.

ـ اضف إلى الدورق (5مل من محلول النشا) و10مل من محلول تاسوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم ورج الدورق جيداً لكي يتمزج الخليط واستمر في عملية المعايرة بالاستمرار في تنقيط محلول الثايوكبريتات من السحاحة قطرة ، قطرة مع الرج حتى يزول اللون الأزرق ويصبح لون المحلول شفاف ولولن الراسب أبيض

الحسابات:

من معادلات التفاعل السابقة الذكر نجد أن:

$$2mol\ (Cu^{+2}) \equiv 2mol\ (Na_2S_2O_3)$$

$$2(M_1 \times V_1)_{(Cu^{+2})} = 2(M_2 \times V_2)_{(S_2O_3^{-2})}$$

بما أن عدد المولات متساوية بالنسبة لمواد الأكسدة والاختزال فتصبح الحسابات كالآتي:

$$M_1 \times V_{1(Cu^{+2})} = M_2 \times V_2\ (Na_2\ S_2\ O_3)$$

$$M_{1(Cu^{+2})} = \frac{M_2 \times V_{2(S_2O_3^{-2})}}{V_1} = mol/L$$

$$\therefore M_{1(Cu^{+2})} = \frac{0.05 \times V_2}{50} mol/L$$

ومنها يمكن حساب تركيز النحاس بالوحدات المختلفة حسب المطلوب

التجربة رقم (5)

تعيين كمية فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

. الهدف من التجربة:

تقدير مولار ية فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وحساب التركيز بالوحدات المختلفة وذلك عند معايرتها بواسطة المعايرات اليوديدية باستخدام محلول 10 % من محلول يوديد البوتاسيوم الذي يعمل على تحرير اليود (I_2) المستخدم في المعايرة .

معادلة التفاعل: $H_2O_2 + 2I^{-1} + 2H^{+} \longrightarrow I_2 + 2H_2O$

يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أنيون اليوديد في وسط حمضي طبقاً للمعادلة السابقة ولكن هذا التفاعل بطيئ نسبياً ولكن تزداد سرعته بزيادة تركيز الحمضي ولكن يمكن ان يصبح هذا التفاعل لحظياً وذلك عند إضافة 3 قطرات من محلول موليبدات الأمونيوم ($(NH_4)2Mo_4$) تركيزه 20%

ولكن محلول موليبدات الأمونيوم يساعد على أكسدة حمض الهيدرويوديك (HI) بأكسجين الهواء الجوي مما يضطر لإجراء المعايرة في هذه الحالة في جو خامل من ثاني أكسيد الكربون (Co_2) أو غاز النيتروجين

(N_2) وتتميز الطرق اليوديدية عن البرمنجانات البوتاسيوم بأنها لا تتأثر إلى حد ما بالمواد التي تسبب استقرار فوق أكسيد الهيدروجين (وهي المواد التي تضاف إلى التحضيرات التجارية والمواد الحافظة) مثل حمض البوريك (H_3BO_3) وحمض السلسليك والجليسرول مما يجعل المعايرة بالبرمنجانات قليلة الدقة وكثير الأخطاء

. الأدوات والمواد المطلوبة:

. محلول فوق أكسيد الهيدروجين التجاري.

. محلول 10%محلول يوديد البوتاسيوم.

. محلول حمض الكبريتيك (2 N).

. محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.05 M).

. دليل النشأ

. محلول مولبيدات الأمونيوم ($(NH_4)2Mo_4$) تركيزه (3%)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس زجاجية سعة 400مل .

ساق زجاجية

. خطوات التجربة:

ـ خذ 25 مل بالماصة من محلول فوق أكسيد الهيدروجين التجاري المخفف بأخذ 15مل من المحلول الأصلي في 250 مل ماء مقطر في دورق المعايرة.

. أضف إلى الدورق المخروطي 10 مل من حمض الكبريتيك (2N) ورج الدورق جيداً

ـ أضف إلى الدروق المخروطي 10 مل من محلول يوديد البوتاسيوم 10% ورج المحلول جيداً،ثم اترك المحلول لفترة 15 دقيقة وهو مغطى، ويمكن بدلاً من الانتظار لمدة 15 دقيقة يمكن إضافة 3 قطرات من محلول مولبيدات الأمونيوم(3%) في هذه الحالة لا يتم الانتظار بل تتم المعايرة مباشرة ويمكن الحصول على نتائج أفضل عند إضافة بعض مكعبات صغيرة من الثلج الجاف قبل إضافة مولبيدات الأمونيوم .

. إملأ السحاحة بمحلول نيوكبريتات الصوديوم القياسية (0.05 M) بعد تنظيفها جيداً بالماء المقطر .

.إبدء عملية المعايرة لليود المتحرر بمحلول النيوكبريتات القياسي وعندما يخف لون اليود أضف 5 مل من محلول النشأ وأكمل المعايرة إلى أن يتحول لون المحلول من الأزرق إلى عديم اللون (الشفاف) ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة

.كرر التجربة ثلاثة مرات وسجل الحجم في كل مرة ثم خذ متوسط القراءات .

الحسابات:

من معادلة تفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيون اليوديد نجد أنه يحرر مول واحد من اليود

$$H_2O_2 + 2I^{-1} + 2H^{+} \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \longrightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^{-1}$$

ومن المعادلات 1 & 2 نجد أن:

$$1mol\ H_2O_2 \equiv 2mol\ S_2O_3^{2-}$$

$$M_1 \times V_{1(H_2O_2)} = M_2 \times V_{2(S_2O_3^{-2})}$$

$$2(M_1 \times V_1)_{(H_2O_2)} = 1\ M_2 \times V_2\ _{(S_2O_3^{-2})}$$

$$M_{1(H_2O_2)} = \frac{(M_2 \times V_2)_{(S_2O_3^{-2})}}{2(V_1)} = mol/L$$

حساب التركيز بالميكرومول/مل

$$C_{(\mu mol/1ml)} = \frac{mol/L \times 10^3}{1000} = \mu mol/ml$$

حساب التركيز بالملي جرام / 5 مل

$$C_{(mg/5ml)} = \frac{mol/L \times MOl.Wt \times 10^3}{200} = mg/5ml$$

تجربة(6)

تحليل خليط من ايونات الحديدوز Fe^{+2} و الحديديك Fe^3 باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم 0.05 مول/لتر

تعتمد فكرة هذه التجربة على تقدير ايون الحديدوز بمعايرة مباشرة باستخدام محلول ثاني كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف+1مل من حمض الفوسفوريك المركز في وجود ثنائي فينيل أمين ، تم يختزل ايون الحديديك بواسطة الهيدروجين النشيط الناتج من ذوبان قطع الزنك في حمض الهيدروكلوريك ويتم بذلك تقدير الحديد الكلي (الحديدوز الموجود أصلا في العينة + الحديدوز الناتج من عملية اختزال الحديديك)

. الهدف من التجربة:

تقددير مولارية وتركيز ايونات الحديد الثنائي والثلاثي في عينة ما عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم 0.05مول/لتر

معادلات التفاعل:

$$1 - Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e$$

$$2 - Fe^{+3} + e \xrightarrow[Zn+HCl]{H_2} Fe^{+2}$$

$$3 - Cr_2O_7^{-2} + H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{+3} + H_2O$$

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول عينة تحتوى على الحديد الثنائي والحديد الثلاثي

. محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم قياسي 0.05 مول/لتر

. دليل ثنائي فينيل امين

. محلول حمض HCl مخفف

. محلول حمض H_3PO_4 مركز

. سحاحة . ماصة قياسية . دورق مخروطي . كأس سعة 400 مل . حامل سحاحة . ساق زجاجية

. خطوات التجربة

نظف أدو ات التجربة جيدا بالماء العادي ثم الماء المقطر ثم املأ السحاحة بمحلول القياسي مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت لصنبور واضبط لحجم على صفر التدريج

ـ خد 25 مل من محلول عينة الحديد المجهولة في دورق المعايرة ثم أضف إليه 10 مل من محلول HCl المخفف+1مل من حمض H_3PO_4 المركز

.ثم أضف قطرات من دليل ثنائي فينيل أمين

. أبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج على محلول العينة واستمر في عملية التنقيط حتى بتغير لون المحلول إلي اللون البنفسجي وكرر هذه الخطوة ثلاثة مرات مرات ثم خد متوسط الحجوم من ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي وليكن V_1

. خد 25 مل من محلول عينة الحديد المجهولة في دورق المعايرة ثم أضف إليه 20مل من HCl مخفف + قطع من الزنك ويتم أدابة قطع الزنك ثم يضاف 1 مل من حمض H_3PO_4 المركز

ثم أضف بعد دلك قطرات من دليل ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج على محلول العينة حتى بتغيير لون المحلول إلي اللون البنفسجي كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم حد متوسط الحجوم من ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي وليكن V_2

الحسابات:

V_1 تمثل حجم $K_2Cr_2O_7$ الذي يكافئ الحديد الثنائي(الحديدوز)..... $V_1 \equiv Fe^{+2}$

$$\because 6mol\left(Fe^{+2}\right) \equiv 1mol\left(Cr_2O_7^{\ -2}\right)$$

$$\therefore 1\left(M_1 \times V_1\right)_{\left(Fe^{+2}\right)} = 6\left(M_2 \times V_2\right)_{\left(Cr_2O_7^{-2}\right)}$$

$$\therefore M_1 = \frac{6\left(M_2 \times V_2\right)}{25} = mol/L$$

$V_1 - V_2$ تمثل حجم $K_2Cr_2O_7$ الذي يكافئ الحديد الثلاثي(الحديديك)..... $V_2 - V_1 \equiv Fe^{+3}$

$$6mol\left(Fe^{+3}\right) \equiv 1mol\left(Cr_2O_7^{\ -2}\right)$$

$$1\left(M_1 \times V_1\right)_{\left(Fe^{+3}\right)} = 6\left(M_2 \times V_2\right)_{\left(Cr_2O_7^{-2}\right)}$$

$$M_1 = \frac{6\left(M_2 \times V_2\right)}{25} = mol/L$$

حساب تركيز الحديد الثنائي والثلاثي(الحديد الكلي)

$$Cmg/L = M_{(mol/L)} \times 55.85 \times 10^3 = mg/L$$

تجربة (7)

تقدير مولارية وتركيز ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ باستخدام محلول قياسي من يودات البوتاسيوم KIO_3 0.02مول/ لتر تعتمد فكرة هذه التجربة على عملية أكسدة الثايوكبريتات بواسطة اليود المتحرر من تفاعل يوديد البوتاسيوم مع يودات البوتاسيوم في وسط حمض

$$IO_3^{-1} + I^{-1} + H^{+} \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

حيث بتحرر من هذا التفاعل 3 مول من اليود ثم يتم اختزال اليود المتحرر بواسطة محلول الثيوكبريتات

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons S_4O_6^{-2} + 2I^{-1}$$

. الأدوات والمواد المطلوبة

. محلول قياسي من يودات البوتاسيوم KIO_3تركيزه 0.02 مول/ لتر

. عينة مجهولة من محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$

. محلول 10% من يوديود البوتاسيوم او ملح يوديد البوتاسيوم.

. محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف 2مول/لتر.

. دليل النشأ.

ـ السحاحة . حامل الساحة . ماصة قياس حسب الحجم المطلوب . كأس سعه 400 مل . دورق مخروطي 250 مل . ساق زجاجية

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء العادي ثم الماء المقطر.

ـ أملا الساحة بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم واضبط الحجم على صفرا التدريج مع التأكيد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلأ الجزء ما تحت الصنبور.

. خد بواسطة الماصة القياسية 25 مل من محلول يودات البوتاسيوم في الدوق المخروطي ثم اضف اليه 10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف+(1جم) من يوديد البوتاسيوم ورج المحلول جيداً.

. أبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول الثايوكبريتات من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يصبح لون المحلول اصفر (يتحول من اللون النبي المحمر إلي اللون الأصفر).

ـ يضاف دليل النشأ قطرات ولاحظ ظهور اللون الأزرق ثم استمر في عملية المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق تماماً ويصبح المحلول عديم اللون.

ـ سجل الحجم المستهلك اعد التجربة ثلاثة مرات ثم خد متوسط الحجوم الثلاثة وليكن X مل من الثايوكبريتات

. الحسابات:

من معادلات التفاعل نجد أن................ $1mol_{(I_2)} \equiv 2mol_{(Na_2S_2O_3)}$

ومن تفاعل يودات البوتاسيوم مع يوديد البوتاسيوم نجد ان يتحرر 3 مول يود

$$KIO_3 + KI + H^{+} \rightleftharpoons 3I_2 + H_2O$$

$$1mol_{(I_2)} \equiv 6mol_{(Na_2S_2O_3)}$$

$$6(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

$$\therefore 6(0.02 \times 25) = (M_2 \times V_2)$$

$$\therefore M_2 = \frac{6(0.02 \times 25)}{V_2} = MOl/L$$

$$C_{mg/1ml} = \frac{M \times Mol.Wt \times 10^3}{10^3} = mg/1ml$$

تجربة (8)

تعين تركيز أيون الكالسيوم في خام الحجر الجيرى

. الهدف من التجربة:

يعتبر تعين الكالسيوم في خام الحجرالجيرى من التطبيقات الهامة لمعايرات ألاكسدة وألاختزال الغير مباشرة،بأستخدام محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم

. ألادوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. صخور من خام الحجرالجيرى

. حمض الهيدروكلوريك المركز

. حمض كبريتيك مركز

. حمض كبريتيك (6M)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . دورق قياسي سعة 100مل، و250مل . سخان كهربائي . كأس زجاجية سعة 400مل . ساق زجاجية . ورق ترشيح . قمع ترشيح . هاون

. خطوات التجربة:

. بواسطة الميزان الحساس خد وزنة معينة من خام الحجر الجيرى ثم أسحقها جيداً في الهاون

. أنقل العينة ألي الكأس الزجاجية ثم دوبها في حمض الهيدروكلوريك المركز مع التسخين، فيعمل الحمض علي تحويل كل أيونات الكالسيوم ألي كلوريد كالسيوم

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{+2} + CO_2 + H_2O$$

. يرسب كل الكالسيوم علي هيئة أكزالات كالسيوم

$$Ca^{+2} + C_2O_4^{-2} + H_2O \longrightarrow CaC_2O_4.H_2O$$

. يتم ترشيح الراسب ويغسل جيداً بواسطة محلول مخفف من أكزالات الامونيوم

. يذاب الراسب في حمض الكبريتيك المركز فيتحول راسب أكزالات كالسيوم ألي حمض الاكزاليك

$$CaC_2O_4.H_2O + 2H^+ \longrightarrow Ca^{+2} + H_2C_2O_4 + H_2O$$

. تجرى عملية معايرة لحجم معين من الحمض الناتج بواسطة محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم في وسط حمض

. يتم تقدير كمية الكاسيوم وتركيزه في عينة الخام علي صورة حمض الاكزاليك

. أمثلة محلولة:

مثال1. أخذ1مل من محلول عينة من ثاني كرومات البوتاسيوم وخففت في 50مل ماء مقطر ثم تمت معايرة 25 مل من محلول العينة المخففة بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.05 مول/لتر ولقد وجد ان الحجم اللازم من ثايوكبريتات الصوديوم للوصول إلي نقطة نهاية المعايرة يساوي 15 مل احسب الأتي:

1 . مولارية ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة.

2 . مولارية محلول العينة من ثاني كرومات البوتاسيوم

3 . احسب حجم ثايوكبريتات الصوديوم الذي يعادل50مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة

الحل:

$$Cr_2O_7^{-2} + 6S_2O_3^{-2} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{+3} + 3S_4O_6^{-2} + 7H_2O$$

من معادلة التفاعل الموزنة: 1مول من ثاني كرومات البوتاسيوم ≡ 6 مول من ثايو كبريتات الصوديوم.

$$1(M_1 \times V_1)_{(S_2O_3^{-2})} \equiv 6(M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$\therefore 1(0.05 \times 15) = 6(M_2 \times 25)$$

$$\therefore M_2 = \frac{0.05 \times 15}{6 \times 25} = 0.005 mol/L$$

مولارية محلول ثاني كرومات البوتاسيوم 0.005مول/لتر

حساب مولارية العينة من ثاني كرومات البوتاسيوم

معامل التخفيف = $\frac{50}{1} = 50$

∴ المولارية =0.05×معامل النخفيف =0.05×50=0.25 مول/لتر

حساب حجم الثايوكبريتات الصوديوم

$$1(M_1 \times V_1)_{(S_2O_3^{-2})} = 6(M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$1(0.05 \times V_1)S_2O_3^{-2} = 6(0.005 \times 50)$$

$$V_{1(S_2O_3^{-2})} = \frac{6(0.005 \times 50)}{0.05} = 30ml$$

مثال 2 . أذيبت عينة من خام النحاس وزنها 0.952جم في خليط من حمض ($HNO_3 + HCl$) المركز ثم خفف المحلول في حجم 25 مل ماء مقطر وتمت معايرة اليود المتحرر(I_2) بواسطة محلول قياسي من $Na_2S_2O_3$ تركيزه 0.065 مول/لتر وتطلبت المعايرة حجم مقداره30.50 مل من محلول $Na_2S_2O_3$ للوصول الي نقطة نهاية التفاعل ،أحسب النسبة المئوية للنحاس في العينة علما بان الوزن الجزئي للنحاس 63.5جم

الحل

معادلات التفاعل..................

$$2Cu^{+2} + 4I^{-1} \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$2S_2O_3^{-2} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^{-1}$$

من معادلات التفاعل نجد ان 2 مول من النحاس تكافئ 2 مول من الثايوكبريتات

$$M_1 \times V_{1(S_2O_3^{-2})} = \frac{Wt_{(Cu^{+2})}}{Mol.Wt_{(Cu^{+2})}}$$

$$0.65 \times 30.5 = \frac{Wt_{(Cu^{+2})}}{63.5}$$

$$\therefore Wt_{(Cu^{+2})} = \frac{125.888.75}{1000} = 0.12588875g$$

$$\%Cu = \frac{0.12588875}{0.952} \times 100 = 13.223\%$$

مثال . 3

أخـــد فـــي دورق المعـــايرة 100 ملمـــن محلـــول قياســـي مـــن كبريتـــات الحديـــدوز والامونيـــوم المتميئة $FeSO_4.(NH_4)SO_46H_2O$ ، المحضرة بأذابة 391.9 ملجم من الملح الصلب في حجم 100مل ماء مقطر تمت معايرة هذا المحلول بواسطة محلول من ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي فوجد إن حجم ثاني كرومات البوتاسيوم اللازم للوصول ألي نقطة نهاية دليل ثنائي فينيل أمين يساوى 35.5مل أحسب التركيز المولاري لمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم،التركيز بالمللي مول/100مل،وحجم كبريتات الحديدوز والامونيوم الذى يعادل 71مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم بوحدة الليتر.

الحل:

$$\because Wt = \frac{3919}{1000} = 0.3919g$$

$$\therefore M_{(mol/L)} = \frac{Wt_{(g)}}{MOl.Wt} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

$$\therefore M_{(mol/L)} = \frac{0.3919}{391.9} \times \frac{1000}{100} = 0.01 mol/L$$

من معادلة التفاعل نجد إن

$$6(M_1 \times V_1)_{(Cr_2O_7^{-2})} = 1(M_2 \times V_2)_{(Fe^{+2})}$$

$$\therefore 6(M_1 \times 35.5_1)_{(Cr_2O_7^{-2})} = 1(0.01 \times 100)$$

$$\therefore M_{1(Cr_2O_7^{-2})} = \frac{0.01 \times 100}{6 \times 35.5} = 0.00469 mol/L$$

$$C_{(mmol/100ml)} = \frac{M_{(mol/L)} \times 1000}{10} mmol/100ml$$

$$\therefore C_{(mmol/100ml)} = \frac{0.00469 \times 10^3}{10} = 0.469 mmol/100ml$$

حجم كبريتات الحديدوزوالامونيوم بوحدة الليتر

$$6\left(0.00469 \times 71\right)_{\left(Cr_2O_7^{-2}\right)} = \left(0.01 \times V_1\right)_{\left(Fe^{+2}\right)}$$

$$\therefore \left(V_1\right)_{\left(Fe^{+2}\right)} = \frac{1.99794}{0.01} = 199.794 ml$$

$$\therefore \left(V_1\right)_{\left(Fe^{+2}\right)} = \frac{199.794 ml}{1000} = 0.199794 L$$

اسئلة علي الباب الثالث

س1/ ما هو الفرق بين تفاعلات التعادل وتفاعلات الأكسدة والاختزال واذكر أمثلة توضح الفرق بينهما؟

س2/ وضح باختصار ميكانيكية عمل الأدلة في معايرات التأكسد والاختزال مع ذكر أهم الأدلة الشائعة الاستخدام ؟

س3/اكتب معادلة التفاعل موزونة لكلا من المعايرات الاتية مع توضيح وسط التفاعل والعامل المؤكد والحاصل المختزل

أ . معايرة KM_nO_4 مع $Na_2C_2O_4$ ب . معايرة KM_nO_4 مع As_2O_3

ج . معايرة $K_2Cr_2O_7$ مع كبريتات الحديدوز الامونيوم

س4/علل لما يأتي

1 .تستخدم المعايرات المؤكسدة في مجالات أوسع من المعايرات المختزلة.

2 . عند المعايرات التي تستخدم فيها برمنجانات البوتاسيوم KM_{no4} لا يتم فيها استخدام دليل .

3 . غالبا ما يتم تحضير دليل فنيل أمين بإذابته في حمض الكبرتيك المركز

4 . ترشيح برمنجانات البوتاسيوم عند لستخدامها في معايرات الأكسدة والاختزال بالإضافة إلي تخزينها في مكان مظلم

5 . لا يستخدم الكلور أو اليود بدلا من البروم كعامل مؤكسد لتقدير المجموعات الوظيفية العضوية كميا؟

س5/تكلم عن يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة في معايرات الأكسدة والاختزال

س6/ تكلم عن الهالوجينات كمواد أكسدة واختزال ؟

س7/ تكلم بالتفصيل عن معايرة كارل فشر

س8/ احسب مولارية برمنجانات البوتاسيوم إذا علمت أن 23.4مل من البرمجانات تعادل 250 مل من اكزلات الصوديوم المحضرة بإذابة 0.001863 كجم من هذه المادة في 250 مل ماء خالي من الايونات

س9/ تمت إذابة 10.0 جرام من احد خامات الحديد في حجم 500ml ماء مقطر ثم عوير 20 مل من هذا المحلول بواسطة محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم تركيزه0.002 M ، فوجد أن الحجم اللازم للوصول إلي نقطة التكافؤ =(107.2 مل) من برمنجانات البوتاسيوم احسب وزن الحديد بالجرام في الخام والنسبة المئوية؟

س10/تكلم عن يودات البوتاسيوم و برومات البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة في معايرات الأكسدة والأختزال

الباب الرابع

معايرات الترسيب

معايرات الترسيب

4. 1. 1. تعريف معايرات الترسيب

هي تلك المعايرات التي تتم فيها معايرة مادة بواسطة محلول قياسي مرسب وتشمل معايرات الترسيب تفاعلات الترسيب التي تعتمد على اتحاد الايونات لتكوين راسب أثناء التفاعل

$$Ag^{+} + Cl^{-1} \longrightarrow AgCl \downarrow$$

(راسب)

$$Ag^{+} + SCN^{-1} \longrightarrow AgSCN \downarrow$$

(راسب)

وتعتبر معايرات الترسيب من طرق التحليل الكمي والحجمي القديمة جداً فمثلاً عام 1832 عين، جاي لوساك أيون الفضة بالكلوريد، وفي بداية القرن التاسع عشر كانت طريقة تكوين التعكير تستعمل بنجاح لتعين الوزن الذري للفضة والكلوريد.

وتعتمد معايرات الترسيب أساساً على تكوين راسب أو أملاح شحيحة الذوبان في تقدير أيونات مثل أيون الكلوريد ويأون البروميد ويأون اليوديد و أيون الثايوسيانات، وذلك بأستخدام محلول قياسي من الفضة ،كما توجد أيضاً معايرات ترسيب لا تستخدم فيها الفضة كمحلول قياسي،وهي طرق محدودة التطبيق نسبياً،تحدث عملية الترسيب لمادة ما إذا بلغ حاصل تكوين الأيون قيمة اكبر من حاصل الأذابة (Ksp) لهذه المادة.

4. 2. 1. تفاعلات الترسيب:

تتوقف هذه التفاعلات على إتحاد الايونات السالبة و الموجبة لتكوين راسب محدد التركيب الكيمائي وهذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في تكافؤ المواد المتفاعل وتستخدم هذه التفاعلات بسهولة في التحليل الكمي الحجمي فليس مهم فصل الراسب إذا كان الكاشف يتفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها.

وفى هذه التفاعلات يشترط أن يكون الوصول إلي حالة الاتزان بين الراسب وايوناته في المحلول بسرعة لان البطئ في الوصول إلي حالة الاتزان يؤدي إلي زيادة حجم المعايير (المحلول القياسي) وهذا بدوره يؤدى إلي شرط مهم جداً وأساسي في تفاعل الترسيب وهو يجب أن يكون حاصل الادابة للراسب اقل من 10^{-10} يعنى حاصل الادابة للراسب صغير جداً مما يؤدي إلي بطئ ذوبان الراسب (ناتج التفاعل).

كما يجب تحديد نقطة نهاية التفاعل بسهولة ودقة ويجب أن تكون واضحة لان نقطة التكافؤ هي العامل الحاسم والأساسي في معايرات الترسيب ،وهناك العديد من تفاعلات الترسيب التي أصبحت معروفة إلا أنها ليست جميعها مناسبة لمعايرات الترسيب والسبب في ذلك هو عدم تحقيق شرط أو أكثر من شروط تفاعلات الترسيب ، إن أكثر معايرات الترسيب استعمالاً في التطبيقات العملية هي معايرات الهاليدات أو الهالوجينيات (اليودوالبروم والكلور)،وأشباه الهاليدات(أيون السيانيد والثايوسبانات والكبريتيد) مع ايون الفضة أو العكس،وكذلك معايرة ايون الكبريتات مع ايون الباريوم أو العكس.

4. 3. 1. الطرق المستخدمة في معايرات الترسيب:

يمكن تقسم طرق معايرات الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب

1 . القياسي الفضي(المعايرات الفضية)

2 . القياسي الزئبقي (المعايرات الزئبقية).

3 . القياسي السيانيدي (المعايرات السيانيدية).

وهناك معايرات أخرى مثل معايرة الكبريتات مع كلوريد الباريوم و الجدول (1. 4. 3) يوضح بعض تطبيقات طرق معايرات الترسيب والعوامل المرسبة والمواد المراد تقديرها بهذه العوامل.

وتتم معايرة المادة المراد تحليلها في هذه الطرق بواسطة محلول قياسي ككاشف ومرسب

وهذه الطرق لها عدة شروط أهمها:

1 . أن يكون الترسيب سريعاً.

2 . أن يكون الراسب غير قابل للذوبان في وسط الترسيب.

3 . ألاتتأثر النتائج بعملية الامتزاز التي يمكن أن تحدث.

4 . أن يكون هناك دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية.

والجدول (1. 4. 3) يوضح بعض المواد المرسبة والمواد المراد تقديرها.

المادة المراد تقديرها	المادة المعايرة
$Br^{-1}, Cl^{-1}, SCN^{-1}, CN^{-1}$	$Hg(NO_3)_2$

$AgNO_3$	CN^{-1}
KCN	Cu^{+2} ,Hg^{+2} ,Ni^{+2}

1 . القياسي الفضي:

وهى المعايرات التي يستخدم فيها محلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$ كعامل ترسيب ، وتستخدم هذه الطرق لمعايرة الهاليدات(كلور، بروم، يود) ، واشباه الهاليدات (السيانيد ، والكبريتيد، والثايوسيانات) ويمكن أيضا تعيين الفضة في محاليلها باستعمال محلول قياسي من كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم، وتنقسم معايرات الفضة الى قسمين:

1 . معيرات مباشرة.

2 . معايرات غير مباشرة.

ويتم في النوع الأول معايرة محلول الهاليد مباشراً مع محلول نترات الفضة القياسي حتى الوصول إلي نقطة النهاية.

أما النوع الثاني فيتم بإضافة زيادة من محلول نترات الفضة القياسي تم يتم معايرة الزيادة من نترات الفضة القياسي بواسطة محلول قياسي من (ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات ألامونيوم).

2 . القياسي الزئبقي:

وهذه الطريقة تمثل المعايرات التي يستعمل فيها محلول نترات أو بيركلورات الزئبقيك وذلك لأن هذه الأملاح تامة التأين عكس أملاح الزئبقيك الأخرى ، ويمكن استخدام محلول الزئبقيك القياسي في تقدير الكلوريدات والبروميدات والثايوسيانات التي تكون رواسب من كلوريدات وبروميدات وثايوسيانات الزئبقيك وهي أملاح ضعيفة التأين ، وعند استعمال هذه طريقة لتقدير كميات قليلة من الكلوريدات في وسط حامضي يستخدم محلول نيتروبروسيدالصوديوم ($Na_2Fe(CN)_5NO$) كدليل لأنه يكون مع أيون الزئبقيك ملحاً قليل الذوبان في الماء وهذا بدوره يسبب عكارة للمحلول عند نقطة نهاية التفاعل،أما في حالة الثايوسيانات فيستعمل شب الحديديك كدليل ونقطة نهاية التفاعل هي النقطة التي يختفي فيها لون ثايوسيانات الحديديك الأحمر من المحلول كما في المعادلات الاتية:

$$2SCN^{-1} + Hg^{+2} \longrightarrow Hg(SCN)_2$$

$$2Hg^{+} + 2Fe(SCN)_2 \longrightarrow 2Fe + 2Hg(SCN)_2$$

(أحمر اللون) (عديم اللون)

كما تستعمل طريقة القياسي الزئبقي لتقدير اليودات بمعايرتها مع محلول الزئبقيك القياسي فيتكون أولاً مركب معقد ذائب وعند نقطة نهاية التفاعل يظهر راسب احمر هو يوديد الزئبقيك الأحمر

$$4I^{-1} + Hg^{+2} \longrightarrow (HgI_4)^{-2}$$
(معقد ذائب)

$$(HgI_4)^{-2} + Hg^{+2} \longrightarrow 2HgI_2 \downarrow$$
(راسب أحمر)

3 . القياسي السيانيدي:

وبهذه الطريقة يمكن تعيين محاليل السيانيد باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة ويطلق على هذه الطريقة طريقة (ليبج) أو طريقة التعكير، وتعتمد هذه الطريقة على ظهورعكارة في المحلول عند نقطة النهاية حيث بعاير محلول السيانيد بمحلول قياسي من نترات الفضة وفي بداية التسحيح يتكون راسب ابيض من سيانيد الفضة سرعان ما يذوب بالرج في زيادة من السيانيد ليكون مركب فضو سيانيد البوتاسيوم ، وعند نقطة النهاية حيث ينفذ أيون السانيد فان إضافة قطرة من نترات الفضة يسبب ظهور عكارة في المحلول عند نقطة النهاية بسبب تكون راسب فضو سيانيد الفضة كما هو موضح في المعادلات الاتية:

$$AgNO_3 + KCN \longrightarrow AgCN \downarrow + KNO_3$$
$$AgCN + KCN \longrightarrow K.Ag(CN)_2 \downarrow$$
$$K.Ag(CN)_2 + AgNO_3 \longrightarrow Ag.Ag(CN)_2 \downarrow + KNO_3$$

ومن عيوب هذه الطريقة صعوبة تعيين نقطة التعكير بالضبط ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة قليل من محلول الامونيا ويوديد البوتاسيوم كدليل حيث يمنع محلول الامونيا ترسب فضو سيانيد الفضة ويترسب بدلا منه يوديد الفضة الأصفر للدلالة على نقطة النهاية كما توضح المعادلات الاتية

$$Ag.Ag(CN)_2 + 4NH_3 \longrightarrow 2CN^{-1} + 2Ag(NH_3)_2^{+}$$
أو
$$Ag^{+} + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^{+}$$
$$Ag(NH_3)_2^{+} + I^{-1} \longrightarrow AgI \downarrow + 2NH_3$$

4 . معايرات الكبريتات مع كلوريد الباريوم

يمكن تقدر الكبريتات بتسحيحها مع ايون الباريوم وذلك باستخدام دليل الامتزاز (الأيزارين الأحمرأوالثورين) عند pH=3.5 (وسط حمضي قوى) في خليط من الماء والكحول ، حيث تعطى كبريات الباريوم راسباً شديد الامتـزاز يبقـى معلقـا فـي المحلـول ويمكـن تمثيـل المعـايرة قبـل نقطـة النهايـة بالمعادلـة التاليـة:

$$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \longrightarrow (BaSO_4.SO_4^{-2})Na^{+1}$$

وبعد نقطة النهاية

$$Ba^{+2} + BaSO_4 \longrightarrow (BaSO_4.Ba^{+2})2x^{-1}$$

فالدليل يحل محل(x^{-1}) في المعادلة السابقة لان الدليل يعمل عمل أيون سالب ،بدلك يمكن رؤية نقطة النهاية بسهولة وذلك بمجرد تبدل لون المحلول من الأصفر إلي الوردي ويحدث التغير على سطح الراسب

4. 4. 1. تحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب:

أن تعين نقطة التكافؤ لمعايرة الترسيب هو العامل الحاسم والمهم في هذه المعايرة وهناك عدة طرق لتحديد نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل) فيمكن أن نحدد هذه النقطة بأستخدام أدلة اللون أو بالطرق الآلية وذلك عن طريق قياس فرق الجهد ، وتعتبر الطرق الآلية أفضل الطرق بشكل عام للتعرف على نقطة التكافؤ، وتتم هذه الطريقة باستخدام قطب مناسب وجهاز مقياس الجهد أما بالنسبة لأدلة اللون فيستخدم نوعان من الدلائل:النوع الأول دلائل تكون مركبات ملونة مع المعاير عند وجوده في حالة الزيادة ،أماالنوع الثاني فيسمى أدلة الادمصاص أو أدلة الامتزاز وهذه الأدلة يحدث لها امتزاز أو ادمصاص فجأة على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ وذلك بسبب خواص الراسب عند نقطة التكافؤ ويتغير لون الدليل عندالادمصاص

1. النوع الأول: الدلائل التي تتفاعل مع المعاير (المحلول القياسي) وهناك عدد من الأمثلة على هذا النوع من الدليل ويمكن اعتبار طريقة موهر لتقدير الكلوريد مثالاً على هذا النوع حيث يتم معايرة الكلوريد مع محلول قياسي من نترات الفضة وتضاف كرومات البوتاسيوم كدليل.

وتعتبر طريقة موهر مفيدة في تقدير الكلوريد في المحاليل المتعادلة أوالقاعدي الضعيف جداً $pH=(7.5-8)$ ولا تصلح المعايرة في الوسط الحمضي لأن في الوسط الحمضي يحدث التفاعل التالي

$$2CrO_4^{-2}+2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^{-1} \rightleftharpoons CrO_4^{-2}+H_2O$$

حيث إن ($HCrO_4^{-1}$)حمض ضعيف لذلك يقلل من تركيز أيون الكرومات مما يؤدي إلي عدم تكوين الراسب الملون ، وتعتمد طريقة موهر على تكوين مركب ملون غير دائب عند نقطة التكافؤ، ويتكون هذا المركب الملون غير الذائب نتيجة تفاعل أيون الفضة مع دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 عند نقطة النهاية ليكون مركباً غير ذائب ذا لون بني محمر

وتحدث عمليا نقطة النهاية بعد نقطة التكافؤ بقليل وذلك بسبب الزيادة القليلة من ايون الفضة (Ag^+) اللازمة لترسيب كمية كافية من كرومات الفضة (Ag_2CrO_4) من أجل رؤية الراسب الأحمر فوق لون المحلول الأصفر وراسب كلوريد الفضة (Agcl) ويمكن تصحيح الأخطاء التجريبية وذلك بعمل تجربة لنموذج لا يحتوى على أيون الكلوريد ويحتوي على الدليل فقط و له نفس حجم العينة وعند الحسابات يتم طرح حجم هذه العملية من حجم معايرة أيون الكلوريد والمعادلات التالية توضح التفاعلات التي تتم في هذه الطريقة.

$$AgNO_3+NaCl \longrightarrow NaNO_3+AgCl \downarrow$$

(راسب أبيض)

$$2AgNO_3+K_2CrO_4 \longrightarrow 2KNO_3+Ag_2CrO_4 \downarrow$$

(أصفر اللون) (أحمر اللون)

. أما المثال الثاني على هذا النوع من الدلائل فهو طريقة (فولهارد) وهي طريقة غير مباشرة لتقدير الايونات السالبة (أيون الكلوريد و أيون البروميدو أيون اليوديد) وتعتمد هذه الطريقة على تكوين متراكب ملون ذائب عند نقطة التكافؤ في وسط حمضي (حمض نيتريك مخفف) حيث تتم إضافة زيادة معلومة من محلول نترات الفضة القياسي ($AgNO_3$) لترسيب الأيون السالب تم تقدر الزيادة من نترات الفضة غير المتفاعلة وذلك

بالمعايرة العكسية (الخلفية) مع محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم(KSCN) أو ثايوسيانات الامونيوم (NH_4SCN) ويتم التعرف على نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) بإضافة دليل شب الحديديك (كبريتات الحديديك النشادرية) $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$ ويفضل أستخدام هذا الملح من أملاح الحديديك لضعف تميوئه فعند نقطة التكافؤ يكون معقداً أحمر ذائبًا مع أول زيادة من المعاير

$$X^{-1}+Ag^{+} \longrightarrow Ag^{+}+AgX\downarrow$$

(الزيادة) راسب

$$Ag^{+}+SCN^{-1} \longrightarrow AgSCN$$

(الزيادة)

$$Fe^{+3}+SCN^{-1} \longrightarrow Fe(SCN)_3$$

(الدليل) (معقد أحمر)

عند تطبيق طريقة فولهارد لتقدير الأيونات السالبة (البروميد والكلوريد و اليوديد) تحدث بعض التداخلات بين الرواسب المتكونة للأيونات السالبة والمحلول القياسي المعاير (ثايوسيانات البوتاسيوم إو ثايوسيانات الامونيوم) ، وهذا التداخل يعتمد على ذوبانية الراسب حيث يحدث هذا التداخل عندما تكون ذوبانية الراسب أكبر من ذوابانية الثايوسيانات ، فعند تقدير البروميد واليوديد نجد إن راسب بروميد الفضة ويوديد الفضة إقل ذوبانية من ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم وفي هذه الحالة لايحدث تداخل يؤثرعلى نقطة التكافؤ بينما عند تقدير أيون الكلوريد نجد أن ذوبانيةراسب كلوريد الفضة اكبر من ذوبانيةالمحلول القياسي المعاير (محلول الثايوسيانات) في هذه الحالة سيحدث تداخل نتيجة تفاعل كلوريد الفضة مع المحلول القياسي المعاير ليعطي نقطة نهاية متداخلة كما هو الحال مع كلوريد الفضة

$$AgCl+SCN^{-1} \longrightarrow AgSCN+Cl^{-1}$$

وللتغلب علي هذه المشاكل يتم أجراء الاتي:

1 . إضافة كمية قليلة من النيتروبنزين إلي المحلول مع الرج حيث يعطى النيتروبنزين سطح الراسب ويمنعه من التفاعل مع الثايوسيانات.

2 . يمكن ترشيح راسب AgCl قبل إجراء المعايرة

3 . يمكن إضافة نترات البوتاسيوم(KNO_3)كمادة مجمعة للراسب إلي المحلول تم يغلى المحلول لمدة 5دقائق ويعاير بعد تبريده مباشرة إذا يمنع وجود نترات البوتاسيوم امتزاز ايونات الفضة مرة أخرى ويساعد الغليان على (تجليط)راسب كلوريد الفضة وإضعاف قابلية التفاعل مع(SCN^{-1})

2 . النوع الثاني: أدلة الادمصاص أو (أدلة الامتزاز)

وتسمى هذه الطريقة بطريقة فاجان وأدلة الامتزاز هي عبارة عن أصباغ عضوية تمتز أوتدمص عند نقطة التكافؤ على سطح الراسب فتكسبه لوناً مميزاً وهي نوعان

أ . أدلة امتزاز حمضية مثل الفلورسين والايوسين وتستخدم على صورة أملاح صوديومية

ب ـ أدلـة امتـزاز قاعديـة مثـل الـرودامين وتسـتخدم علـى صـورة أمـلاح هالوجينيـة ومـن خصـائص أدلـة الامتزازأوالادمصاص اختلاف لول اليل المدمص عن لون الدليل غير المدمص، ويعتبر هذا الاختلاف دليلاً لإكتمال المعايرة ، ويمكن تفسير ذلك بان الدليل يعطى معقداً ملوناً مع ايون الفضـة (Ag^{+1})ويكون ضـعيفاً ليتوجد في المحلول ولكنه يدمص أو يمتز على سطح الراسب (يصبح غير ذائب)
وتعتبر قيمة الاس الهيدروجين pH مهمة جداً فعندما تكون قيمتها قليلة جداً فسوف يؤدى ذلك إلي تفكك الدليل تفككا قليلاً وهو عادة ما يكون حمضيا ضعيفا لكي يدمص أو يمتز على شكل ايون سالب
كما أنه عند قيم معينة منpHلا يحدث ادمصاص أو امتزاز للدليل بقوة كبيرة أو يحل محل الايون السالب المراد تقديره مثل (Cl^{-1}) في الطبقة المدمصة الأولية قبل الوصول إلي نقطة التكافؤ وهذا يعتمد على درجة ادمصاص الايون السالب على الراسب كمثال على ذلك يعطى ايون البروميد (Br^{-1}) راسباً عديم الذوبان مع الفضة (Ag^{+1}) ويدمص بشدة لهذا يجب استخدام دليل شديد الادمصاص معه،ويمكن خفض درجة ادمصاص الدليل بزيادة الحامضية فكلما كان الدليل أقوى حامضية كلما زاد مدىpH التي عندها يحدث الادمصاص ، ويبن الجدول(2 . 4. 4) ، قائمة لبعض دلائل الادمصاص ويمكن أن نستخدم دليل الفلورسين كدليلا لأي من الهاليدات عند pH=7 ، وذلك لعدم قدرته على إزاحة أي واحداً من هذه الهاليدات عندpH=7، إن الدليل ثنائي كلوروفلورسين يعمل على إزاحة ايون (Cl^{-1})عندماpH=7 ولكن لا تحدث هذه الإزاحة عندpH=4 ، لذلك نجد أن النتائج منخفضة في حالة إجراء المعايرة عندماpH=7 ولايمكن استعمال دليل الايويسين في معايرة الكلوريد عند أيpH بسبب أدمتصاصه بشدة عاليةوعند استخدام أدلة الامتزاز يجب أن يكون الدليل المستخدم له شحنة معاكسه لشحنة الايون المستخدم كمعاير (كمحلول قياسي) لهذا فانه يدمص أو يمتز بعد نقطة التكافؤ مباشرة،ويراعى أن تتم عملية المعايرة ما أمكن بعيداً عن الضوء المباشر نظراً لحساسية هاليدات الفضة الشديدة لضوء.

جدول رقم(2 . 4. 4) دلائل الادمصاص أو الامتزاز

الدليل	المعايرة	المحلول
فلوريسين	أيون (Cl^{-1}) مع ايون (Ag^{+1})	pH=(7–8)
ثنائى كلوروفلوريسين	ايون (Cl^{-1})مع ايون (Ag^{+1})	pH=4
بروموكريسول الاخضر	أيون SCN^{-1}مع ايون (Ag^{+1})	pH=(4–5)
أيوسين	أيون$(SCN^{-1}, I^{-1}, Br^{-1})$ مع أيون (Ag^{+1})	pH = 2
المثيل البنفسجي	أيون (Ag^{+1})مع (Cl^{-1})	وسط حمضي
رادامين.جي	أيون (Ag^{+1})مع ايون (Br^{-1})	$HNO_3 \leq (0.3M)$
ثورين	(SO_4^{-2}) مع (Ba^{+2})	$pH = (1.5 - 3.5)$
بروموفينول الازرق	ايون (Hg^{+2}) مع (Cl^{-1})	محلول $HNO_3 = (0.1M)$

محلول متعادل $HNO_3 = (0.02M)$	(CrO_4^{-2}) مع (Pb^{+2})	اورثوكروم.تي

. تحديد نقطة التكافؤ عن طريق قياس فرق الجهد:

بالرغم من توفر العديد من الأدلة في معايرات الترسيب للتعرف على نقطة التكافؤ إلا انه ينتج خطأً دائماً في المعايرة نتيجة للإزاحة في نقطة النهاية حيث يتغير الدليل في بعض الأحيان قبل نقطة النهاية أو بعد نقطة النهاية ولهذا تفضل الطرق الآلية المطورة حديثاً لتحديد نقطة النهاية مثل طرق قياس الجهدية وتستخدم هذه الطريقة لتعيين نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) لعدد من تفاعلات الترسيب بقياس فرق الجهد حتى لو لم يكن هناك تغيير في عدد التأكسد أثناء المعايرة ، ويتم قياس فرق الجهد بأستخدام خلية مكونة من أقطاب أنتقائية للايونات، أو أقطاب أخرى من أقطاب الأدلة بالإضافة إلي قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع، لذلك نجد أن جهد الخلية يتغير بإضافة المعاير، وتستخدم في الخلية قنطرة ملحية لأكثر الأعمال دقة وذلك لتوصيل الجزء المرجع بالجزء العامل لان وضع قطب الكالوميل القياسي مباشرة من محلول العينة يؤدي إلي تسرب لكلوريد البوتاسيوم KCl في المحلول ولكن للأغراض الروتينية والتعليمية يمكن أن يغمر قطب الكولوميل القياسي مباشرة في محلول العينة.

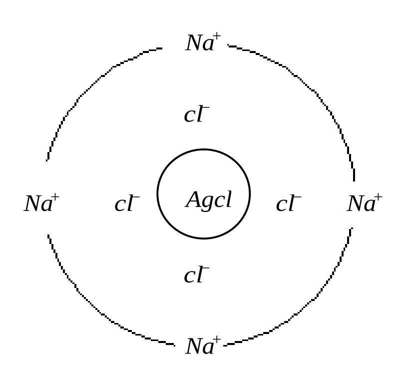
4. 4. 2 . ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب:

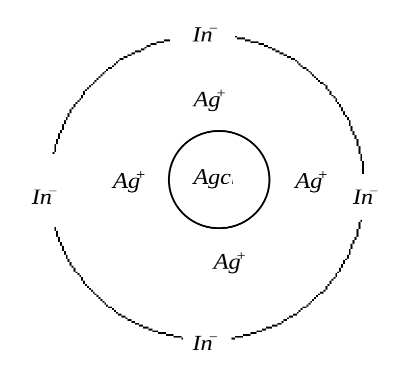
عند معايرة أو تسحيح ايون (Cl^{-1}) مع ايون (Ag^{+1}) نجد أن:

قبل نقطة التكافؤ نجد أن ايون الكلوريد (Cl^{-1}) يوجد في حالة زيادة بدلك يكون ايون الكلوريد هو الطبقة المدمصة الأولية التي تتنافر مع ايون السالب (In^{-}) للدليل أما الطبقة المدمصة الثنائية فتكون الايونات الموجبة كأيون الصوديوم ويكون ايون الفضة (Ag^{+1}) في حالة زيادة بعد نقطة التكافؤ (أول قطرة زيادة من Ag^{+1}) ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنات موجبة حيث أن الطبقة المدمصة الأولية تكون ايون Ag^{+1} وسيقوم ذلك بجذب الايونات السالبة للدليل ويدمصها على الطبقة الثنائية ،و الشكل (1. 4. 4) يوضح ذلك.

$$AgCl : Cl^{-1} :: Na^{+1}$$

$$AgCl : Ag^{+1} :: In^{-1}$$





الشكل(1. 4.4)

4. 5. 1. منحنيات معايرات الترسيب:

أن منحنيات المعايرة مفيدة جداً لأنها توضح الظروف السائدة عند نقطة التكافؤ أو قرب نقطة التكافؤ كما توضح مقدار الخطأ المتوقع عند استعمال دليل معين ويمكن رسم منحنيات معايرات الترسيب كما رسمت سابقاً منحنيات معايرات التعادل ويتم رسم المنحنى بين علاقة (px) مع حجم الكاشف المرسب (المحلول القياسي المعاير)أوحجم المحلول القياسي المضاف و(px) ، هي دالة ألايون المراد تقديره ، ويمكن تعريفها بأنها اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهاليدأوالهالوجين

$$px = -\log[x]$$

مثال . ارسم منحني معاير 50مل من محلول كلوريد البوتاسيوم (0.1N) مع محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) علماً بأن $Ksp_{(AgCl)} = 1.82\times10^{-10} mol^{-2}/L^{-2}$ عند درجة حرارة 25

1 . عند نقطة البداية أي عند اضافة 0مل من محلول نتراث الفضة

تركيزالفضة = 0

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

2 . عند إضافة 10 مل من محلول نترات الفضة

تركيز الكلوريد $[Cl^{-1}] = \frac{0.1\times50 - 0.1\times10}{60} + [Ag^{+1}]$

يهمل تركيز $[Ag^{+1}]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

تركيز الكلوريد $\therefore [Cl^{-1}] = 6.7\times10^{-2} mol/L$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log 6.7\times10^{-2} = 1.17$$

3 . عند اضافة 35 مل من محلول نترات الفضة

تركيز الكلوريد في الحجم الكلى $[Cl^{-1}] = \frac{0.1\times50 - 0.1\times35}{85} + [Ag^{+1}]$

يهمل تركيز $[Ag^{+1}]$لأنه صغير جداً

تركيز الكلوريد في الحجم الكلى $\therefore [Cl^{-1}] = \frac{1.5}{85} = 0.0176 mol/L$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(0.0176) = 1.754$$

4 . عند اضافة 49.95 مل من محلول نترات الفضة

تركيز الكلوريد في الحجم الكلى $[Cl^{-1}] = \frac{0.1\times50 - 0.1\times49.95}{99.95} + [Ag^{+1}]$

يهمل تركيز $[Ag^{+1}]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

تركيز الكلوريد في الحجم الكلى $\therefore [Cl^{-1}] = \frac{0.005}{99.95} = 5\times10^{-5} mol/L$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(5\times10^{-5}) = 4.301$$

5 . عند نقطة التكافؤ إى عند أضافة 50مل من محلول نترات الفضة

حاصل الاذابة = تركيز الكلوريد × تركيز الفضة $Ksp=\left[Cl^{-1}\right]\times\left[Ag^{+1}\right]$

عند نقطة التكافؤ نجد إن $\left[Cl^{-1}\right]=\left[Ag^{+1}\right]=Ksp$

$$\therefore\left[Cl^{-1}\right]=\left[Ag^{+1}\right]=1.35\times10^{-5}$$

$$\therefore\left[Cl^{-1}\right]=\sqrt{Ksp}$$

$$\therefore\left[Cl^{-1}\right]=\sqrt{1.82\times10^{-10}}=1.349\times10^{-5}mol/L$$

$$\therefore pCl=-\log\left[Cl^{-1}\right]=-\log\left(1.349\times10^{-5}\right)=4.869$$

6 . عند إضافة55مل من محلول نترات الفضة

تركيز الفضة في الحجم الكلي $\left[Ag^{+1}\right]=\frac{0.1\times55-0.1\times50}{105}+\left[Cl^{-1}\right]$

يهمل تركيز الكلوريد $\left[Cl^{-1}\right]$ لان كل الكلوريد تمت معادلة عند نقطة التكافؤ وتحول ألي كلوريد فضة

$$\left[Ag^{+1}\right]=\frac{0.5}{105}=4.761\times10^{-3}mol/L$$

$$\because Ksp=\left[Cl^{-1}\right]\times\left[Ag^{+1}\right]$$

$$\therefore\left[Cl^{-1}\right]=\frac{Ksp}{\left[Ag^{+1}\right]}$$

تركيز الكلوريد $\left[Cl^{-1}\right]=\frac{1.82\times10^{-10}}{4.761\times10^{-3}}=3.8\times10^{-8}mol/L$

$$\therefore pCl=-\log\left[Cl^{-1}\right]=-\log\left(3.8\times10^{-8}\right)=7.417$$

7. عند اضافة 70 مل من محلول نترات الفضة

تركيز الفضة في الحجم الكلي $\left[Ag^{+1}\right]=\frac{0.1\times70-0.1\times50}{120}+\left[Cl^{-1}\right]$

يهمل تركيز الكلوريد $\left[Cl^{-1}\right]$ لانه صغير نظراً لتعادلة عند نقطة التكافؤ

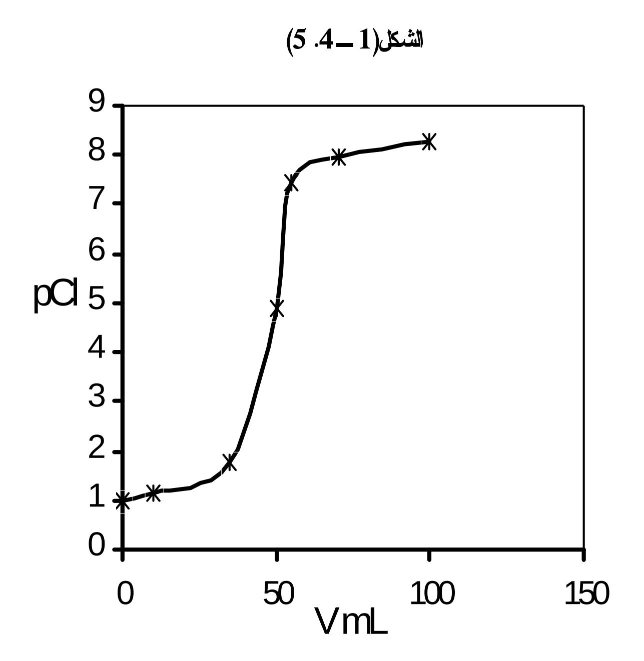
تركيز الفضة $\left[Ag^{+1}\right]=\frac{2}{120}=0.0166mol/L$

تركيز الكلوريد في المحلول $\therefore\left[Cl^{-1}\right]=\frac{Ksp}{\left[Ag^{+1}\right]}=\frac{1.82\times10^{-10}}{0.0166}=1.096\times10^{-8}mol/L$

$$\therefore pCl=-\log\left[Cl^{-1}\right]=-\log\left(1.096\times10^{-8}\right)=7.960$$

بعد رسم المنحنى من البيانات المتحصل عليها سابقاً والذي يوضحه الشكل(1. 4. 5) يمكن التنبؤ بنقطة النهاية حيث يكون التغير في شكل المنحنى بطيئاً في بداية المعايرة إلي أن نصل نقطة التكافؤ أي عند النقطة التي عندها قيمةKsp كالاتي $Ksp=\left[Cl^{-1}\right]=\left[Ag^{+1}\right]$ ، وهي النقطة التي يحدث فيها تغير مفاجئاً في قيمة(pCl) وبعد نقطة التكافؤ يرجع التغيير بطيئاً كما هوو اضح علي المنحني.

الشكل(1 ـ 4. 5)



4. 6. 1. تطبيقات عملية على معايرات الترسيب:

التجربة (1)

معايرة محلول عينة من كلوريد الصوديوم بأستخدام محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) وتستخدم في هذه التجربة طريقة موهر في تحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ) وبأستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل.

. الهدف من التجربة:

تعين عيارية وموﻻرية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول عينة من كلوريد الصوديوم.

معادلات التفاعل

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$$

(راسب أبيض)

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow 2KNO_3 + Ag_2CrO_4 \downarrow$$

(الدليل أصفر) (راسب أحمر)

. الأدوات والمواد المطلوب

. السحاحة . حامل السحاحة . الدورق المخروطي . (دورق المعايرة) . ماصة حجمية . كأس . ساق زجاجية.

. محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) $AgNO_3$

. عينة من محلول كلوريد الصوديوم مجهولة التركيز.

. محلول كرومات البوتاسيوم(0.2N).

ويتم تحضير محلول نترات الفضة بأخذ وزنه من ملح نترات الفضة مقدارها (8.5 جم) من ملح نترات الفضة المجففة عند درجة 120C° لمدة ساعة ونصف ثم يذاب هذا الوزن في دورق قياسي سعة 500مل ماء خالي

من الايونات ثم ترج جيدا ثم تحفظ في زجاجة بنية اللون أما بالنسبة لمحلول العينة المجهولة من كلوريد الصوديوم فيتم تحضيرها بإذابة وزنها تتراوح من (0.1. 0.25جم) من ملح كلوريد الصوديوم في حجم مقداره 100 مل ماء خالي من الايونات في دورق مخروطي أوكأس ويتم تحضير الدليل بإذابة (1.941جم) من ملح كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 في حجم مقداره (100 مل خالي من الايونات).

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر.

. بواسطة الماصة القياسية خد 50 مل من محلول عينة كلوريد الصوديوم المجهول في الدورق المخروطي.

. أضف إلي الدورق المخروطي 1 مل من دليل كرومات البوتاسيوم او حوالي 10 قطرات بزجاجة الكاشف.

. املأ لسحاحة بعد تنظيفها بقليل من محلول نترات الفضة القياسي لإزالة قطرات الماء وتأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلأ الجزء ما تحت الصنبور

. ابدأ عملية المعايرة بتنقيط المحلول القياسي من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى ظهور راسب احمر ثابت لا يختفي بالرج وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_1مل).

.كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات واحسب متوسط الحجم وليكنV.

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

. الحسابات بعد حساب متوسط الحجم يتم حساب عيارية كلوريد الصوديوم من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_{1(AgNO_3)} = N_2 \times V_{2(NaCl)}$$

(V_1مل) تمثل متوسط الجحم المحسوب سابقا

$$0.1 \times V_{1(AgNO_3)} = (N_2 \times 50)_{(NaCl)}$$

$$\therefore N_{2(NaCl)} = \frac{0.1 \times V_1}{50} = Eq/L$$

ويتم حساب المولارية من العلاقة التالية: $M = \frac{N}{n}$

حيث(n) تكافؤ الايون المشترك في الترسيبو الايون المشترك في الترسيب أحادي التكافؤ (ايون الكلوريد).

$\therefore M = N$

حساب التركيز بالجرام/لتر

$$C_{g/l} = M \times mol/L$$

$$Cg/L = N \times Eq.Wt$$

حساب التركيز بالميكرومول/10مل

$$C_{(\mu mol/10ml)} = \frac{M \times 10^6}{100} = \mu mol/10ml$$

ملاحظة:

الحجم المستخدم في المعايرة (حجم كلوريد الصوديوم) يترك تحديده مدرب المعمل ولكن كاما كان الحجم كبير تكون نقطة التكافؤ أوضح بحيث يكون اللون المتكون واضح جدا وهذا يقلل من خطا المعايرة.

. التجربة (2)

طريقة فولهارد لتعين تركيز أيون الكلوريد في محلول عينة ما، بمعايرتها بأستخدام محلول قياسي من نترات الفضة

يتم أستخدام هذه الطريقة لتقدير أيون الكلوريد في الوسط الحمضي وليس الوسط المتعادلة كما في التجربة السابقة،وهذه الطريقة من المعايرة يطلق عليه أسم المعايرات الخلفية (معايرةغيرمباشرة) ، وتتم هذه الطريقة بإضافة فائض معلوم من المحلول القياسي (نترات الفضة) إلي محلول كلوريد الصوديوم وهذا الفائض يقدرحسب حجم العينة من محلول كلوريد الصوديوم المأخوذ في الدورق المخروطي ، ثم تقدر الزيادة من نترات الفضة (أي نترات الفضة المتبقية في المحلول)بمعايرتها بو اسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) أو ثيوسيانات الامونيوم (NH_4SCN) ويستخدم شب الحديديك كدليل في هذه المعايرة

. الهدف من التجربة:

حساب عيارية وmolارية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول عينة ما تحتوى كلوريد الصوديوم عملياً.

معادلات التفاعل

$$Cl^{-1} + Ag^{+} \longrightarrow Ag^{+} + AgCl \downarrow$$

(الزيادة) (راسب)

$$Ag^{+} + SCN^{-1} \longrightarrow AgSCN$$

$$Fe^{+3} + SCN^{-1} \longrightarrow Fe[(SCN)]^{++}$$

(معقد أحمراللون)

. الأدوات والمواد المطلوبة:

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية.

ـ محلول قياسي من نترات الفضة ($AgNO_3$) 0.1 N يحضر بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة السابقة

. محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) 0.1N في حجم 500 مل ماء خالي من الايونات.

ـ محلول من كبريتات الحديديدك والامونيوم (شب الحديديك) $F_{e2}(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$

وتحضر بإذابة 10جم من ملح كبريتات الحديديك والامونيوم في100مل ماء خالي من الايونات ويضاف إليها من(5 . 10مل) محلول حمض النيتريك المخفف (6N) حيث يعمل الحمض على منع تميؤ أيونات

الحديد.

.محلول عينة مجهولة من كلوريد الصوديوم تحضر بإذابة وزنه مقدراها 0.25 جم من الملح في 100 مل ماء خالي من الايونات أواى محلول من عينة تحتوى أيون الكلوريد

. محلول حمض النيتريك المخفف (6 N).

. خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم نظف السحاحة بقليل من محلول الثايوسيانات القياسي للتخلص من بقايا قطرات الماء المقطر.

ـ املأ السحاحة بمحلول ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي مع التأكد من امتلأ الجزء ما تحت الصنبور وعدم وجود فقاعات هواء في السحاحة.

. انقل بالماصة25مل من محلول كلوريد الصوديوم المجهول التركيز إلي الدورق المخروطي.

. أضف إلي الدورق المخروطي 5مل من محلول حمص النيتريك المخفف (6N) لتحميض الوسط ثم أضف الى محتويات الدورق حوالي1جم من نترات البوتاسيوم أو2مل من النيتروبنزين وهذه الإضافات الأخيرة تعمل على تجميع الراسب وعزله حتى لا يؤثر على نقطة التكافؤ.

. أضف إلي دورق المعايرة حجم فائض من نترات الفضة القياسي، ويقدرهذا الفائض بحوالي40مل من محلول نترات الفضة ويتم إضافة هذا الفائض على دفعات حوالي 5مل في كل مرة مع الرج جيداً بعد كل إضافة لمدة 15.10 ثانية حتى يتكون راسب كلوريد الفضة ثم رج الدورق المخروطي بشدة لدقائق ثم اترك المحلول يستقر ثم أضف قطرات من نترات الفضة إذا حدث تعكير في المحلول فهذا دليل علي عدم الوصول الي نقطة التكافؤ، فيتم أضف كمية أخرى من نترات الفضة حتى يتم التأكد من تكافؤ كل الكلوريد الموجود في العينة.

. أضف الآن إلى الدورق حوالي2مل من محلول شب الحديديك (الدليل).

ـ عايرالمحلول بتنقيط محلول الثايوسيانات القياسي من السحاحة قطرة قطرة حتى الوصول إلي نقطة نهاية التفاعل(نقطة التكافؤ)،أي حتى يتلون المحلول باللون البني الأحمر،وسجل حجم الثايوسيانات المستهلك من السحاحة وليكن (Vمل).

.كررالخطوات من (7،4) وخد متوسط ثلاثة حجوم من السحاحة وليكن متوسط الحجم(V_1 مل).

. الحسابات

حجم نترات الفضة الذي يكافئ كلوريد الصوديوم=حجم الفائض من نترات الفضة ـ حجم الثايوسيانات المستهلك من السحاحة $V_{(AgNo_3)\equiv Cl^{-1}} = V_{2(AgNo_3)} - V_{1(KSCN)}$

نحسب عيارين كلوريد الصوديوم المجهولة بتطبيق المعادلة الاتية:

$$N_1 \times V_{1(NaCl)} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$\therefore 0.1 \times V_{1_{(AgNO_3)}} = (N_2 \times 25)_{(NaCl)}$$

$$\therefore N_{2(NaCl)} = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

بعد حساب العيارية يمكن حساب التركيزات الأخرى وذلك بتطبيق القوانين الخاصة بكل حساب من الحسابات المطلوبة

. ملاحظة:

أن الحجم الفائض من نتراث الفضة يتم تقديره حسب الخبرة المعملية وذلك عن طريق إضافات حجمية ثابتة من محلول النتراث القياسي على دفعات (حوالي5 مل) مع الرج عقب كل إضافة حتى الوصول إلي ترسيب كل الكلوريد الموجود في محلول العينة ويتم التأكد من ذلك بإضافة قطرات من نترات الفضة على محتويات الدورق بعد أن يستقر الراسب فإذا لم يحدث تعكير يكون هذا هو الجحم اللازم إضافته وا إذا حدث تعكير يمكن إضافة دفعات أخرى بنفس الطريقة الأولى حتى يكتمل الترسيب وذلك لتقدير أيون الكلوريد بصورة دقيقة وتامة.

. التجربة(3)

تعيين عيارية ومولارية وتركيز محلول عينة مجهولة من نترات الفضة بأستخدام طريقة فورلهارد (الطريقة المباشرة).

. الهدف من التجربة:

تعين عيارية ومولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لعينة مجهولة من نترات الفضة عمليا وذلك بتطبيق طريقة فورلهارد المباشرة بأستخدام محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيومKSCN

معادلات التفاعل

$$Ag^{+} + SCN^{-1} \longrightarrow AgSCN$$

$$Fe^{+3} + SCN^{-1} \longrightarrow Fe[(SCN)]^{++}$$

(ثايوسيانات زيادة) معقد ذائب ملون (بني محمر)

. الأدوات والمواد المطلوبة:

. السحاحة . حامل السحاحة . الماصة القياسية . الدورق المخروطي . كأس . ساق زجاجية.

. محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم(0.1N) ويتم التحضير بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة الثانية

ـ محلول عينة مجهولة من نترات الفضةونظرالان نترات الفضة مادة قياسية غير قياسية أولية حيث أنهاغيرثابتة كيميائيا عند تعرضها للضوء لذلك فإنها تحتاج إلي معايرة بواسطة محلول قياسي وخاصة محاليل النترات الجاهزة والتي توجد في المعمل فيتم اخذ حجم منها ويخفف بالماء تم يعاير.

. دليل شب الحديديك ويحضر بنفس طريقة التحضير في التجربة الثانية.
. محلول حمض النيتريك المخفف(6N).
. خطوات التجربة:
ـ نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ويتم تنظيف السحاحة بعد الماء المقطر بقليل من محلول ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر ثم املأ السحاحة بالمحلول القياسي.
. خذ بالماصة القياسية 25 مل من محلول نترات الفضة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي.
.أضف إلي الدورق (2مل) من محلول حمض النيتريك المخفف ثم أضف حوالي 1 مل من دليل شب الحديديك.
. إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول الثايوسيانات على محلول نترات الفضة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى ظهور اللون البني المحمر اى حنى الوصول إلي نقطة التكافؤ وسجل الحجم المستهلك من الثايوسيانات البوتاسيوم.
. كرر الخطوات (4,3,2) وخد متوسط ثلاثة حجوم
. الحسابات يتم تطبيق الحسابات بالمعادلة

$$N_1 \times V_{1(KSCN)} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$0.1 \times V_1 = N_2 \times 25$$

$$N_{2(AgNO_3)} = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

حيث V_1 هي متوسط الحجم لثايوسيانات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة

حساب المولارية:

$$\because Eq.Wt = Mol.Wt$$

$$\therefore N_{(eq/L)} = M_{(mol/L)}$$

الوزن المكافئ=الوزن الجزئي ونتيجة لذلك فأن العيارية تساوى المولارية

$$C_{(g/L)} = N \times Eq.Wt = g/L$$

$$C_{(\mu mol/0.1L)} = \frac{M \times 10^6}{10} = \mu mol/0.1L$$

$$C_{\left(\mu g/\frac{1}{4}L\right)} = \frac{N \times Eq.Wt \times 10^6}{4} = \mu g/\frac{1}{4}L$$

. التجربة (4)
تحليل خليط من محلول كلوريد الصوديوم ومحلول حمض الهيدروكلوريك ويتم تحليل هذا الخليط بطريقتين:
. الطريقة الأولى:
ويتم في هذه الطريقة تبعًا للخطوات الاتية:
1 . تتم معايرة حمض الهيدروكلوريك (HCl) فقط باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ويتم نعيين حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض.
2 . يتم معايرة حجم جديد من الخليط مضاف إليه حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض ثم يضاف

قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4)ثم تجرى عملية المعايرة بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) بالنسبة لكلوريد الصوديوم في الخليط

. الهدف من التجربة:

تقدير عيارية ومولارية كلامن كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في الخليط بأستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ونترات الفضة عملياً

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

السحاحة . حامل السحاحة . الدورق المخروطي . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية . الماصة القياسية.

. محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.1N)

.محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N)

. دليل كرومات البوتاسيوم ودليل الميثيل البرتقالي اوالفينول نفثالين

. محلول خليط مجهول من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك.

. خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر حتى تصبح جاهزة للعمل.

. نظف السحاحة قبل ملئها بقليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر ثم املأ السحاحة مع مراعاة عدم وجود فقاعات هواء وامتلأ الجزء ما تحت الصنبور.

. خد ماصة 25 مل من محلول قطرات دليل الفينول نفثالين او دليل الميثيل البرتقالي .

ـ عاير محلول الخليط بتنقيط محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلي نقطة نهاية التفاعل أي حتى يتحول لون المحلول من عديم اللون الى الأحمر في حالة دليل الفينول نفثالين او من الأحمر إلي الأصفر في حالة دليل الميثيل البرتقالي وسجل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم وليكن (Vمل)

. كرر الخطوات (4,3) وخد متوسط ثلاثة حجوم (V_1)الذي يكافئ حمض الهيدروكلوريك.

ـ خد 25 مل جديدة من الخليط في دورق المعايرة ثم أضف إلي الدورق حجم هيدروكسيد الصوديوم الذى يكافئ حمض الهيدروكلوريك (V_1) ثم أضف قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم.

. بعد تنظيف السحاحة من محلول هيدروكسيد الصوديوم جيدا تملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة القياسي ويفضل أستخدام سحاحة أخرى نظيفة.

. ابدأ عملية المعاسرة بتنقيط محلول نترات الفضة القياسي قطرة قطرة حتى الوصول نقطة نهاية التفاعل اي حتى ظهور راسب احمر ثابت.

ـ كررالخطوات(8,7) وخد متوسط ثلاثة حجوم من محلول نترات الفضة الدى يكافئ كلوريد الصوديوم وليكن (V_2)

. الحسابات:

يتم حساب كلا من عيارية حمض الهيدروكلوريك وعيارية كلوريد الصوديوم على النحوالتالي:

يمكن اعتبار حجم المخلوط (25مل) حجم كلامن كلوريد الصوديوم وحجم حمض الهيدروكلوريك.

أولاً: عيارية حمض الهيدروكلوريك (N_3)

N_1 عيارية هيدروكسيد الصوديوم القياسي 0.1 عياري.

V_1 حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة

N_3 عيارية حمض الهيدروكلوريك المجهولة في اتلخليط.

V حجم المخلوط (يمثل هنا حجم الحمض)

$$\therefore N_3 \times V_{(HCl)} = N_1 \times V_{1(NaOH)}$$

$$N_3 \times 25 = 0.1 \times V_1$$

$$\therefore N_3 = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

ثانياً: عيارية كلوريد الصوديوم (N_4)

N_2 عيارية نترات الفضة القياسي................ V_2 حجم نترات الفضة القياسي المستهلك من السحاحة.

N_4 عيارية كلوريد الصوديوم المجهولة في الخليط......(V)حجم المخلوط (حجم كلوريد الصوديوم).

ويمكن حساب عيارية كلوريد الصوديوم من العلاقة الاتية:

$$\because N_4 \times V = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_4 = \frac{N.\left[V - \left(\frac{N_1.V_1}{N_2}\right)\right]}{25} =$$

$$\therefore N_4 = \frac{N_2 \times V_2 - N_1 \times V_1}{25} = eq/L$$

بعد تعين العيارية يمكن حساب التركيز بالجرام /لتر وحساب المولارية

$$Cg/L = N \times Eq.Wt$$

4. 7. 1. أمثلة محلولة:

1. عينة من مياه الشرب حجمها 1.550لتر تم تبخيرها حتي أصبح حجمها 1.500لتر ثم تمت معايرتها بمحلول قياسي من نترات الفضة 0.81 مللى/20مل بتطبيق طريقة موهر فوجد أن الحجم الذي يكافي أيون الكلوريد من نترات الفضة مقداره 24.9 مل

احسب الكلوريد في هذه العينة مقدرا بجزء لكل مليون (ppm)

الحل

حجم العينة (V_1) = 1.500×1000=1500 مل

عيارية الكلوريد=(N_1) مجهولة

حجم نترات الفضة الذي يكافئ الكلوريد = 24.9 مل

تركيز نترات الفضة =0.81 مللى مكافي /20مل

ويتم حساب عيارية الكلوريد من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(Ag^{+1})}$$

ولكن قبل التطبيق في العلاقة السابقة يجب حساب عيارية نترات الفضة مقدرة بالمكافئ/ لتر

$$N_{(eq/L)} = \frac{Cmeq/20ml}{1000} \times 50$$

$$N_{(eq/L)} = \frac{0.81}{1000} \times 50 = 0.0405 eq/L$$

$$N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(Ag^{+1})}$$

$$N_1 \times 1500 = 0.0405 \times 24.9$$

$$\therefore N_1 (eq/L) = \frac{0.0405 \times 24.9}{1500} = 0.0006723 eq/L$$

ويتم حساب التركيز بالجزء لكل مليون جزء من العلاقة التالية:

$$C_{(mg/L)} = N_{(eq/L)} \times Eq.Wt_{(g/eq)} \times 10^3$$

$$C_{(mg/L)} = 0.0006723 \times 35.5 \times 10^3 = 23866 ppm$$

2 . عينة تحتوي على كلوريد البوتاسيوم KCl وزنها 1.518 جم اذيبت في حجم مقداره 0.25 لتر ماء مقطر في دورق قياسي تم تمت معالجة 25 مل من هذه العينة بـ 50 مل من محلول نترات الفضة القياسي تركيزه 0.0984 مكافئ/لتر ،وقد لزم لمعايرة الفائض من نترات الفضة 26.7 مل من محلول ثيوسيانات الامونيوم تركيزها 0.108 مكافئ/لتر احسب النسبة المئوية لـKCl في العينة.

الحل

عدد مللى مكافئات = الجحم× العيارية.......... n= V×N

عدد مللى مكافئات الثيوسيانات الامونيوم = 26.7×0.108=2.884 مكافئ.

عدد مكافئات نترات الفضة الزائدة (المتبقية) = عدد مللى مكافئات الثايوسيانات

عدد مللى مكافئات نترات الفضة(المتبقية)=2.884 مكافئ

عدد مللى مكافئات الفائض من نترات الفضة =50×0.0984=4.92 مكافئ

عدد مللى مكافئات نترات الفضة التي تكافئ كلوريد البوتاسيوم=4.92 2.884=2.036 مكافئ

عدد مللي مكافئات نترات الفضة =عدد مللى مكافئات كلوريد البوتاسيوم

$$N \times V_{(KCl)} = 2.036_{(AgNO_3)}$$

$$(N \times 25)_{(KCl)} = 2.036_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{(KCl)} \equiv \frac{2.036}{25} = 0.08144$$

وزن كلوريد البوتاسيوم النقي في50مل =العيارية×الحجم×الوزن المكافئ

$$Wt_{(KCl)} = V_{(L)} \times N \times Eq.wt$$

$$Wt_{g(KCl)} = 0.25 \times 0.08144 \times 74.56 = 1.5180g$$

$$\% = \frac{Wt_{(KCl)}}{Wt_{(Sampal)}} \times 100 = \frac{1.5180}{1.518} \times 100 = 100\%$$

3 . عينة ماء حجمها 1لتر تحتوى على كلور يد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم تمت معايرة 50 مل منها بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة تم تحضيرهذا المحلول بتخفيف حجم مقداره(50مل) في حجم 100 مل من محلول نترات الفضة المحضر بأذابة 8.5 جم من ملح نترات الفضة النقية في50مل ماء خالى من الأيونات وبعد الوصول الي نقطة التكافؤ وجد إن حجم نترات الفضة المستهلك من السحاحة والذي يكافئ الكلوريد مقداره 100 مل احسب تركيز ايون الكلوريد بالوحدات الاتية:

1 التركيز العياري مكافي/لتر

2 التركيز بالميكرو مكافئ/1مل.

3 التركيز بالمللي جرام/لتر(ppm).

4 التركيز بالميكروجرام/10 مل.

علما بان الوزن الجزئي لنثرات الفضة = 170 مول/جم.

الحل

يتم حساب عيارية نترات الفضة.

$$\because Eq.Wt_{(AgNO_3)} = \frac{MOl.Wt}{1} = \frac{170}{1} = 170g/eq$$

عيارية نترات الفضة يحسب من العلاقة

$$\therefore N_{(AgNO_3)} = \frac{Wt}{Eq.wt} \times \frac{100}{V_{(ml)}} = \frac{8.5}{170} \times \frac{1000}{50} = 1eq/L$$

∴عيارية نثرات الفضة المستخدمة في المعايرة تحسب من العلاقة

$$N_1 \times V_{1(AgNO_3)}{}^{\text{قبل التجفيف}} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}{}^{\text{بعد التخفيف}}$$

$$1\times 5_{(AgNO_3)} = N_2 \times 100_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{2(AgNO_3)} = \frac{1\times 5}{100} = 0.05eq/L$$

1 .∴ عيارية الكلوريد يمكن حسابها من العلاقة:

$$\because N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(Ag^{+1})}$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.05\times 100}{50} = 0.1eq/L$$

2 . التركيز بالميكرومكافئ /1مل يحسب من العلاقة:

$$C\mu eq/1ml = \frac{N_{(eq/L)}\times 10^6}{1000} = \frac{0.1\times 10^6}{1000} 100\mu eq/1ml$$

3 . التركيز بالمللي جرام/لتر يحسب من العلاقة:

$$\because Cmg/L = N\times Eq.Wt\times 1000$$

$$\therefore Cmg/L = 0.1\times 35.5\times 1000 = 3550mg/L$$

4 . التركيز بالميكروجرام/10ملى

ويتم حساب هذا التركيز من العلاقة التالية: $C\mu g/10ml = \frac{N_{(eq/L)}\times Eq.Wt_{(g/eq)}\times 10^6}{100}$

$$\therefore C\mu g/10ml = \frac{0.1\times 35.5\times 10^6}{100} = 35500\mu g/10ml$$

4 . نقل محلول حجمه 50مل يحتوى علي أيونات الكلوريد بواسطة ماصة قياسية ألي دورق المعايرة ثم تمت معايرته بواسطة بأستخدام محلول قياسي من نترات الفضة تركيزه ($5.45\times 10^{-4} eq/5ml$)فوجد إن الحجم اللازم للوصول ألي نقطة التكافؤ يساوي(0.04784L) أحسب تركيز الكلوريد في المحلول بوحدة المللي جم/5مل.

الحل:

يتم تحويل التركيز ألي وحدة العيارية (مكافئ/لتر)

$$\because N_{(eq/L)} = C_{(eq/5ml)} \times 200$$

$$\because N_{(eq/L)} = 5.45\times 10^{-4}\times 200 = 0.1090eq/L$$

حساب عيارية أيون الكلوريد

$$\because N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{1(Cl^{-1})} = \frac{N_2 \times V_{2(AgNO_3)}}{V_{1(Cl^{-1})}} = eq/L$$

$$\therefore N_{1(Cl^{-1})} = \frac{0.1090\times 47.84}{50} = 0.10429eq/L$$

حساب التركيز بالنسبة لأيون الكلوريد

$$\therefore C_{(mg/5ml)} = \frac{N_{eq/L} \times Eq.Wt_{g/eq} \times 10^3}{200} = mg/5ml$$

أسئلةعلي الباب الرابع

س1/ عدد الطرق المستخدمة لتعيين نقطة التهاية في معايرات الترسيب ثم اشرح احدى هذه الطرق بالتفصيل .

س2/ قسم معايرات الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب مع توضيح ما يحدث في كل قسم بالمعادلات الكيمائية.

س3/ علل لما يأتي:

1 . يفضل أن يكون محلول الكلوريد متعادلا أو قلوي ضعيف عند تقديره بطريقة موهر

2 . يفضل إضافة قليل من النيتروبنزين أو إضافة نترات البوتاسيوم إلي محلول العينة الكلوريد عند تقديره بطريقة فولهارد

3 . يتم تطبيق طريقة فولهارد لتعيين الكلوريد في وسط حمضي

4 . يمكن استخدام دليل الفلورسين كدليل لأي من الهاليدات عند $pH = 7$

5 . لايمكن استعمال دليل ثنائي كلوريد فلورسين كدليل عند تقدير ايون(Cl^{-1})عند $pH = 7$

س4/ تكلم عن ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب .

س5/ عرف ما يأتي:

1.معايرات القياسي الفضي   2 . معايرات القياسي السيانيدي.

3 . معايرات القياسي الزئبقي.

س6/ عينة نقية من كلوريد الصوديوم وزنها 0.2265 جم ذوبت في الماء وأضيف إليها 60 ml من محلول نترات الفضة ثم تمت معايرة الزيادة من نترات الفضة بعد ترشيح راسب كلوريد الفضة مع محلول ثايوسيانات البوتاسيوم فوجد حجم الثايوسيانات الذي يكافئ الزيادة من نترات الفضة مقداره5 مل إذا علمت أن عيارية ثايوسيانات البوتاسيوم(0.05N) مكافئ/لتر

س7/ أجريت معايرة 50مل من محلول نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ بإضافة18.10مل من محلول معقد سيانيد الحديد البوتاسيوم $K_4[F_e(CN)_6]$ 0.131 مكافئ/لتراحسب ملجرامات الزنك في كل1مل من المحلول.

س8/ يمكن تعين ايون الكلوريد في مصل الدم بطريقة فولهارد وبتطبيق هذه الطريقة تمت معالجة(2مل) من عينة المصل بإضافة 3.525مل من محلول نترات الفضة0.111 عياري وتمت معايرة المتبقي باستخدام ثايوسيانات البوتاسيوم0.09521 عياري فوجد إن حجم الثايوسيانات الذى يعادل المتبقي مقداره1.802مل وذلك بأستخدام شب الحديديك كدليل،أحسب ملجرامات إيون الكلوريد (Cl^{-1}) في1مل.

الباب الخامس

معايرات تكوين المعقدات

معايرات تكوين المعقدات

5. 1. 1. فكرة عامة عن تكوين الايونات المعقدة:

تميل بعض أيونات الفلزات وخاصة الانتقالية منها الى الارتباط بواحد أوأكثر من الايونات أو الجزئيات الاخري مكونة ما يعرف بالأيون المعقد مثلا

$$Ag^{+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag[(NH_3)]^{++}$$

$$Ag^{+} + 2CN^{-1} \rightleftharpoons Ag[(CN)_2]^{++}$$

$$Hg^{+2} + 4Cl^{-1} \rightleftharpoons [HgCl_4]^{-}$$

$$Cu^{+2} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu[(NH_3)_4]^{+++}$$

وتقاس قابلية الايون الفلزي لتكوين الايون المعقد بثابت الأيون أو ثابت التكوين أو تابت الاستقرار وعادة ما تكون الروابط داخل الايون المعقد روابط تناسقية.

$$Zn^{+2} + 4:\overset{H}{\underset{H}{N}} - H \longrightarrow \left[H_3N \rightarrow \overset{NH_3}{\underset{NH_3}{\overset{\downarrow}{\underset{\uparrow}{Zn}}}} \leftarrow NH_3 \right]^{++}$$

وبهذا الشكل تكون الايون المعقد يعتمد على وجود ذرة أو أكثر تحتوى على زوج الكترونات يمكن أن تقدمه الى ايون الفلز لتكوين الرابطة التناسقية ويطلق عليها (الذرة المانحة) مثل ذرة النيتروجين في المثال السابق وقد يحتوى الجزيئي أو الايون القابل الارتباط بايون الفلزأوذرتين مانحتين أوأكثرمن ذلك،مثل الايثلين ثنائي الأمين ومثل هذه الجزيئات أوالايونات التي يرتبط فيها الجزيئي بالكاتيون الفلزي من رابطة تناسقية ينشأ عنها تكوين ايونات معقدة على درجة عالية من الثبات ويطلق على الايون الفلزي الداخل في تكوين المعقد في التفاعل بالأيون المركزي وتسمى المجموعات التي ترتبط بهذا الأيون المركزي (المتصلات) أو (المرتبطات) ، وتسمى أيضا مجموعات التناسق وهذه المتصلات أو مجموعات التناسق تزداد بزيادة الذرات المانحة في الجزئي أو الايون وتسمى المتصلات الى ترتبط مع الايون المركزي بموضوع واحد (المتصلات أحادى التسنن) والغالبية العظمي من هذه المتصلات تكون غير عضوية ومن الأمثلة عليها نذكر $(NH_3 \ \& \ H_2O)$ ، والهاليدات (كلور- فلور . يود . بروم) ، أما إذا احتوت المتصلة الواحدة على اثنين أو أكثر من مواضع الارتباط أو التناسق فتدعى المتصلات متعددة التسنن وغالبا ما تكون هذه المتصلات جزيئات أو ايونات عضوية مثل ألاثيلين ثنائي الأمين

$$\overset{H}{\underset{H}{N}} - CH_2 - CH_2 - \overset{H}{\underset{H}{N}}$$

ويودي تعدد مواضع التناسق في المتصلة الواحدة الى تكون الحلقات ويدعى هذا النوع من المركبات التناسقية بالكلابات.

5. 2. 1. ثابت الاستقرار:

أن فهم مبداء تكون المعقدات وتفككها يسهل إمكانية الحساب والتنبؤ بأفضل الظروف العملية لإجراء طرق التحليل التي تعتقد وتفككها من المبادئ الأساسية للاتزان وهكذا فعند تكون المعقد (ML_2^{+n}) يمكن كتابة خطوات الاتزان والتعابير التي تعطى ثابت التكوين لكل خطوة منها على النحو التالي:

$$M^{+n} + L \rightleftharpoons ML^{+n} \ldots\ldots Ks_1 = \frac{[ML^{+n}]}{[M^{+n}][L]}$$

$$ML^{+n} + L \rightleftharpoons ML_2^{+n} \ldots\ldots Ks_2 = \frac{[ML_2^{+n}]}{[ML^{+n}][L]}$$

حيث تشير كل من Ks_2،Ks_1 الى ثابتي الاستقرار(وهذان الثابتان هما تعبير أخر الثابت التكوين الذي يستخدم له في العادة الرمز (k_F)للخطوتين الأولى والثانية على التوالي .

وعند جمع خطوتي الاتزان السابقتين في خطوة واحدة فان هذه الخطوة تعبر عن ثابت الاستقرارالكلي (Ks)لها

$$M^{+n} + 2L \rightleftharpoons ML_2^{+n} \ldots\ldots Ks = \frac{[ML_2^{+n}]}{[M^{+n}][L]^2}$$

هذا ويمكن استخدام ثوابت عدم الاستقرار(**Ki**) والذي يعبرعن ثوابت التفكك الذي يرمزله(**Kd**) كبدائل الثوابت الاستقرار وقيم هذه الثوابت هي معكوس ثوابت الاستقرار.

$$ML^{+n} \rightleftharpoons M^{+n} + L \ldots\ldots Ki = \frac{1}{Ks_1}$$

. العوامل التي تؤثر في استقرارية المعقدات:

يتعلق معظم هذه العوامل بكل من المتصلات أوالمرتبطات والأيونات الفلزية.

1 . قاعدية المتصلات يمكن ربط استقرارية بعض المعقدات التي تحتوى على مواضع قاعدية مع قدرة المتصلات أو المرتبطات لاستقبال البروتون ، ووجود المواضع الأكثر قاعدية يعنى معقدات أكثر ثباتا

2 . عدد حلقات كلابة الفلز لكل مرتبطة أن زيادة عدد حلقات الكلابة بين كل متصلة والايون الفلزي تؤدي الى زيادة استقرار المعقد ويعرف ذلك (بتأثيرالكلابة)

3 . حجم حلقة الكلابة إذا كانت حلقة الكلابة خماسية أو سداسية يؤدي ذلك بشكل عام الى أكثر المعقدات استقرار اً كذلك فان المتصلات أوالمرتبطات التي تكون الكلابات ستكون أكثرثباتا من تلك التي تكون معقدات بسيطة.

4 . طبيعة المتصلات أوالمرتبطات إن نوع الرابطة التي تتكون بين المتصلة والايون الفلزي الايون المركزي ستؤثر على الاستقرار.

5 . طبيعة الايون الفلزي(الايون المركزي) يؤثر الايون الفلزي على نوع الارتباط بين الذرة

المتصلة المانحة والايون الفلزي فعلى زادت قابلية الرابطة لتكوين رابطة الكتروستاتيكية كلما كان المعقد أكثر استقرار

5 .3 .1. تفاعلات تكوين المعقدات:

أن تفاعلات تكوين المعقدات من تكوين المعقدات من التفاعلات المعقدة وصعبة التتبع كميا لذلك سوف توضح حركية هذه التفاعلات بصورة مختصر هنا ، أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد لاتوحى بكيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان أو الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان هذا أومن الممكن أن تتضمن تفاعلات تكوين المعقدات مجموعة من الخطوات المعقدة وعليه فان الزمن اللازم لحدوث مثل هذه التفاعلات ستتفاوت على مدى واسع فمثلا التفاعل

$$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{+2} + 4H^{+1} + nH_2O \rightleftharpoons \left[Cu(H_2O)_n\right]^{+2} + 4NH_4^{+1}$$

يتم فعليا حال خلط المحاليل بينما يكون التفاعل بطيئا جدا.

$$\left[Co(NH_3)_6\right]^{+3} + H^{+1} + H_2O \rightleftharpoons \left[Co(NH_3)_5.(H_2O)\right]^{+3} + NH_4^{+1}$$

والفرق بين التفاعلين في سرعة التفاعل يرجع الى أن المعقد $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ يوصف بأنه معقد غير مستقر أي معقد نشط بينما يوصف المعقد الاخري $\left[Co(NH_3)_6\right]^{+3}$بأنه معقد غير فعال أي خامل،فالمعقد الغير مستقر سريع التفاعل وهو الذي يخضع للتفاعل عند خلطة مع التفاعلات،على افتراض أن ظروف التجربة هي الظروف الحالية أما المعقد الغير فعال فهو الذي يشترك في التفاعلات التي تكون بطيئة جدا لدرجة لايمكن القياس عندها أو تلك التفاعلات التي تتم على سرعات بطيئة ولكن يمكن قياسها بالطرق المألوفة بافتراض إجرائها عند الظروف العادية ، وهنا يجب الإشارة الى عدم الخلط بين المصطلحين غير فعال وغيرمستقر مع المقصود باستقرارأو المعقد إذا لا يوجد علاقة بين ثابت الاستقرار لتكوين المعقد وبين تسميات المعقدات كمعقدات غير مستقرة أوغير فعالة وهذه المصطلحات لها علاقة بحركية وسرعة تفاعلات تكوين المعقدات.

5 .4 .1. معايرات تكوين المعقدات:

تعتبر معايرات تكوين المعقدات من أقدم الطرق الحجمية ومنها معايرات اليود مع الزئبقوز(الزئبق الثنائي) الذي اكتشف سنة 1834 الذي يمثله التفاعل التالي:

$$Hg^{+2} + 4I^{-1} \rightleftharpoons \left[HgI_4\right]^{-2}$$

تشمل تفاعلات تكوين المعقدات التفاعلات التي تتضمن ايونات أو جزيئات متعادلة لا تتفكك في المحلول ويجب أن تكون المعقدات المتكونة دائبة ولها استقرارية غالبا كما في حالة معقدات الفلزات التى تتكون مع ايثلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز(EDTA) بالإضافة الى المعايرات التي تتضمن نترات الزئبقيك وسيانيد الفضة وغيرها ويمكن استخدام العديد من المتصلات أو المرتبطات كمواد معايرة في التحليل الكمي ويتفق تركيب هذه المعقدات مع الحسابات الكيميائية وذلك عند إضافة المادة المعايرة الى محلول العينة المدروسة ، تشكل الأساليب التقنية المنبثقة في إجراء هذه المعايرة في المعمل نماذج من طرق

5. 4. 2. شروط معايرات تكوين المعقدات:

1 . أن يكون التفاعل سريعا. 2 . أن يكون المعقد المتكون مستقرا.

3 . عدم تداخل المواد الناتجة من التفاعل في عملية المعايرة. 4 . أن تكون لتكوين المعقد قليلة.

5 . توفر دليل مناسب لتحديد أو تميز نقطة نهاية التفاعل.

5. 4. 3. المبادئ الأساسية لمعايرات تكوين المعقدات:

1 . اختيار محلول معاير مناسب يتمنع بخاصيات تمكنه من تكوين كلابات.

2 . اختيار أفضل الظروف المناسبة التي يمكن أن تؤثر في المعايرة مثل ضبط(pH)في أثناء المعايرة ووجود متصلات أو مرتبطات منافسة.

3 . اختيارطريقة مناسبة للكشف عن نقطة نهاية التفاعل أن المعايرات المعقدات بالمقارنة مع طرق المعايرات الأخرى مزايا ومساوئ وبما أن ناتج التفاعل(تكوين المعقد) يكون مادة غيرمتفككة لذا فانه لا يعاني من أخطاء الترسيب المعقد يتناسب فقط مع ايونات فلزية محددة وهذا يعطى المعقد ميزة توفر قدر كبيرا من الانتقائية.

أما حسابات الكميات لهذه التفاعلات ليست دائماً محدده كما هو الحال في معايرات الأكسدة والاختزال والتعادل والترسيب وإذا كان عامل تكوين المعقد المعاير مركب عضوي فيجب الأخذ بعين الاعتبار مدى ذائبيه المركب العضوي ، ويمكن تصنيف معايرات تكوين المعقدات تبعا لطبيعة المتصلات الى الأتي:

1 . معايرات التي تستخدم فيها متصلات أحادية التسنن.

2 . معايرات التي تستخدم فيها متصلات متعددة التسنن.

تكون معظم المتصلات أحادية التسنن سلسلة من المعقدات وذلك على خطوات بحيث تتضمن كل خطوة ثابت يكون خاص بها ، وتكون قيم هذه الثوابت صغيرة ومتقاربة جدا من بعضها البعض لذلك فان تفاعل المعايرة لا يتضمن حسابات كمية محددة بوضوح وحيث انه لا يتكون معقد واحد يتفق مع حسابات الكميات فان نقطة التكافؤ لا تلاحظ بسهولة وهذه تعتبر مشكلة من مشكلات استخدام المتصلات أحادية التسنن في معايرات تكوين المعقدات بالإضافة الى ذلك فهناك كالعديد من عوامل تكوين المعقدات أحادية التسنن سرعة تكوينها للمعقد بطيئة جدا لذلك لا تعتبر مفيدة في طرق القياس الحجمية ، أما بالنسبة للمتصلات متعددة التسنن فهي تكون معقدات أكثر استقرار اً من المتصلات أحادية التسنن إلا أن استخدامها كمعايرات ظل محددا نسبيا وذلك للأسباب الاتية:

1 . تفاعلاتها في معظم الحالات سريعة إلا أن هذه السرعة لا تزال غير ملائمة لأساليب المعايرة المباشرة .

2 . لا يزال المعقد يتكون بشكل تدريجي حتى يكتمل تناسق الايون الفلزي وعموما فان الفرق في الاستقرار بين الخطوات تكون في هذه الحالات اكبر منها في حالة المتصلات أحادية التسنن ولكن لا يزال هناك صعوبة في تحديد نسبة مولية مضبوطة للتفاعل كما هومتوقع ، وفي أواسط الأربعينات تم اقتراح أحماض

امينية متعددة الكربوكيل ومركبات متعدد الأمين تستخدم كمعايرات مفيدة وان أكثر هذه الكو اشف استخداما في التحليل الكمي الحجمي هو ايثلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز EDTA وقد تعددت استخداماتEDTA في التحاليل الكيميائية حيث انه يستخدم في تعين أو تقدير معظم الايونات الفلزية وكذلك الكثير من الايونات وذلك عن طريق المعايرة المباشرة أو المعايرة الغير مباشرة،أما الأسباب التي جعلتEDTA شائع الاستعمال تتمثل في الأتي:

1 . يكون EDAT مع الايونات الفلزية معقدات مستقرة وذائبة وتتفق مع الحسابات والنسبة المولية بمكوناتها (1:1) أيون فلز EDTA .

2 . يمكن أن تتحقق درجة عالية من الانتقائية في معقدات EDTA مع الايونات الفلزية بسبب الفروق بين ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات وسهولة ضبطها بالتحكم في قيم (pH) المحلول ويمكن تقسيم الايونات الفلزية الى ثلاثة مجموعات تبعا لثوابت تكوينهاو الجدول(1. 5. 4)يبين هذه المجموعات

جدول (1. 5. 4)تصنيف الايونات الفلزية التي تعاير بواسطة EDTA طبقاً لقيم لوغاريتم ثوابت استقرارها

المجموعة الاولي			
8.63	Sr^{+2}	8.69	Mg^{+2}
7.67	Ba^{+2}	10.70	Ca^{+2}

المجموعة الثالثة III				**المجموعة الثانية II**			
24.95	In^{+3}	21.8	Hg^{+2}	16.51	Zn^{+2}	13.58	Mn^{+2}
23.1	Sc^{+3}	23	Bi^{+2}	17.3	TiO^{+2}	14.33	Fe^{+2}
22	Sn^{+2}	36	Co^{+3}	12.70	V^{+2}	18.79	Cu^{+2}
17.7	Ti^{+3}	23	Cr^{+3}	**فلزات أرضية نادرة**			
23.2	Tn^{+4}	25.1	Fe^{+3}	18.3	Pd^{+2}	18.77	Vo^{+2}
25.9	V^{+3}	20.27	Ga^{+3}	18.56	Ni^{+2}	16.21	Co^{+2}
.	.	.	.	16.59	Cd^{+2}	16.13	Al^{+3}

وعموما فان فلزات المجموعة الأولى تتم معايرتها في محاليل قاعدية عند (pH) من(8 11) والمجموعة الثانية تعاير في محاليل حامضية الى قاعدية ضعيفة عند (pH) من (4 7) المجموعة الثالثة III تعاير في محاليل حامضية قوية عند (pH) من (1 4) وتعتمد قيم (pH)الحقيقية للمعايرة على نوع الايون الفلزي ،علاوة على ما ذكر، يمكن معايرة فلزات المجموعة الثالثة III في وجود فلزات المجموعة الثانية II أو فلزات المجموعة الأولىI وذلك عند قيم (pH)منخفضة أما فلزات الثانية فيمكن أن تعاير طبق لمدى (pH)اللازم

لمعايراتها في وجود فلزات المجموعة الثانيةII ولكن ليس بوجود فلزات المجموعة الثالثIII ومن هنا نستنتج بان المعايرة في مدى (pH)من 4 7 ستعطى مجموعة ما يحتوى عليه المحلول من فلزات المجموعة II والمجموعة الثالثة III،وا إذا جرت المعايرة عند قيم (pH) أعلى من السابق (8 11) فان فلزات المجموعة الثالثة ستعاير معا بدلك نجد أن فلزات المجموعة الأولى I لايمكن إن تعاير بوجود فلزات المجموعة الثانية II أو فلزات المجموعة الثالثة III ، عن طريق التحكم بقيم (pH) للمحلول، ولقد افترض أن الايونات الفلزية تبقي موجودة في المحلول عند قيم (pH) المقترحة ولكن من الناحية العلمية تتميأ معظم الايونات الفلزية عند قيم (pH) محدد إلا إذا عدلت ظروف التجربة لمنع تميؤ الايونات الفلزية.

3 . أن ملح EDTA ثنائي الصوديوم يعد مادة قياسية أولية لأنه يذوب في الماء بينما EDTA و EDTA أحادى الصوديوم لا يذوبان في الماء ويستخدم أواني بلاستيكية لحفظ محاليل EDTA خوفا من تفاعل محلول EDTA ثنائي الصوديوم مع الزجاج .

4 . سهولة الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرات المعقدات فيمكن تميزها بالعين المجردة عند استخدام الأدلة أو يمكن تعينها بالطرق الإلية.

5 . جميع معقدات الفلزات مع EDTA ذوابة في الماء ويتكون معظمها بسهولة.

6 .يمكن استخدام هذه المعايرات لتعين أو تقدير الفلزات بتركيز يترواح مداه من نصف الميكروئي الى الميكروئي.

ويمكن تمثيل تفاعل EDTA ثنائي الصوديوم مع الايون الفلزي وتعبير ثابت التكون للمعقد الناتج كما يأتي

$$M^{+n} + H_2Y^{-2} \rightleftharpoons [MY]^{n-4} + 2H^{+1}$$

$$\therefore Ks = \frac{[MY]^{n-4}[H^+]^2}{[H_2Y^{-2}][M^{+n}]}$$

وبما أن هذا التفاعل وبالتالي المعايرة سيكون حساسا جدا (pH) فان جميع المعايرات التي تستخدم فيها EDAT كمادة معايرة يجب ان تتضمن محلولا منظما بسعة تنظيم كافية وذلك لتنظيم تركيز أيون الهيدروجين التي تنتج أثناء المعايرة وهذا سيؤثر على المعايرة أيضا كل من تميؤ الايون الفلزي وتناسقه مع متصلات أومرتبطات أخرى في المحلول،وتكون تركيز محاليل EDTA المستخدمة كمحاليل معايرة (محاليل قياسية) في المدى 0.01 مولاري الى 0.1 مولارى وهذا يتضح من خلال الخبرة المعملية والتطبيقات العملية.

5. 4. 4. طرق معايرات تكوين المعقدات بأستخدام EDTA كمحلول قياسي:

تشمل هذه الطرق الأتي:

1 . المعايرة المباشرة 2 . المعايرة غير المباشرة

3 . المعايرة بالإزاحة

1- المعايرة المباشرة وتشمل هذه الطريقة تنقيط محلول EDTA القياسي مباشرة من السحاحة على محلول الايونات الفلزية المراد تحليلها في وجود دليل مناسب وتستمر إضافة محلول EDTA حتى يتغير لون المحلول أي حتى الوصول الى نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الايونات

الفلزية مثل الكالسيوم والماغنسيوم والباريوم والخاصينو الزنك

2 . المعايرة غير المباشرة (المعايرة الخلفية أوالرجعية)

نظرا لوجود بعض الايونات الفلزية التي تتفاعل مع EDTA ببطئ مما يؤدي الى صعوبة في معايرتها بالطريقة المباشرة كما في حالة ايون الالومنيوم (Al^{+3}) مع EDTA.

وكذلك في حالة عدم وجود دليل مناسب للمعايرة بالطريقة المباشرة ، يتم تطبيق المعايرة غير المباشرة وتتم المعايرة غير المباشرة بإضافة فائض (زيادة) من محلول EDTA القياسي حيث تتفاعل كمية منه مع الايون الفلزي المراد تقديره وتكون المعقد ، وتبقي كمية فائضة زيادة غير متفاعلة من محلول EDTA القياسي ، يتم معايرتها مع محلول قياسي لأيون فلز اخرى يتوفر له دليل مناسب وتفاعله مع EDTA سريع مثل ايون الكالسيوم والماغنسيوم والخارصين

3 . المعايرة بالإزاحة

يستخدم هذا النوع من المعايرة في حالة عدم وجود دليل مناسب لتقدير ايون فلز معين حيث تعتمد هذه المعايرة على الاختلاف بين قيم ثوابت استقرار EDTA المتكونة وتتم هذه الطريقة بإضافة ايون معقد مثل (ZnY^{-2} & MgY^{-2})إلى محلول أيون الفلز المراد وتقديره حيث أن لهذا الأيون المعقد قابلية تكوين أيون معقد مع EDTA وله استقرارية أعلى من الأيون المعقد المتكون نتيجة تفاعل EDTA مع ايون (Zn^{+2} , Mg^{+2}) والتفاعل التالي يوضح ذلك:

$$MgY^{-2} + M^{+2} \rightleftharpoons MY^{-2} + Mg^{+2}$$

ايون الماغنسيوم + معقد ايون الفلز ايون الفلز في المحلول + معقد ايون الماغنسيوم

وتجرى معايرة ايون Mg^{+2} المتحرر مع محلول EDTA القياسي باستخدام الدليل المناسب الذي يكون مكافئا لتركيز ايون الفلز المراد تقديره M^{+2} .

. انتقائية معايرات EDTA

يتميز EDTA بتكوين ايونات معقدة مع عدد كبيرة من ايونات الفلزات ولكن توجد بعض الصعوبات عندما يتطلب الأمر تعين ايون فلز بوجود ايونات الفلزات اخرى لذلك يستخدم بعض الطرق لرفع انتقائية EDTA ومن أهم هذه الطرق:

1 . طرق الفصل أو العزل

ويتم ذلك عن طريق الترسيب أو الاستخلاص بالمذيبات أو التبادل الأيوني

2 . التحكم في قيم الأس الهيدروجيني (التحكم بالحامضية)

فمثلا عند معايرة ايون النيكل Ni^{+2} مع EDTA في محلول الامونيا له ($pH = 10$) يحدث تفاعل لايونات فلزات اخرى مثل ايونات الباريوم وايون الاسترنشيوم وايون الكالسيوم وايون الماغنسيوم مع EDTA عند هذه الظروف ولكن عند تغير قيمة (pH) من ($pH = 10$) الى ($pH = 5$) أي تغير الوسط من الوسط القاعدي الى الوسط الحمضي وذلك بإضافة محلول منظم حيث تصبح قيمة ثابت الاستقرار المعقد Ni – EDTA اكبر منها في الوسط القاعدي ، وكذلك تكون اكبر بكثير من ثابت استقرار معقدات(Mg– , Sr–EDTA

EDTA ,Ca-EDTA ,Ba-EDTA) وبهذه الطريقة يصبح معايرة ايون Ni^{+2} مع EDTA سهلة ولا يحدث تداخل للأيونات الأخرى إن وجدت في المحلول .

3 . أستعمال عوامل الحجب

إن فكرة أستخدام عوامل الحجب في معايرات تكوين المعقدات تتيح مجال واسع لاستخدام هذه المعايرات في تقدير العديد من ألايونات الفلزية في مخاليطها، حيث يمكن أضافة عوامل الحجب التي تعمل بدورها علي تكوين معقد مع بعض ألايونات وحجبها عن وسط التفاعل ، ويمكن أزالة هذه العوامل بأضافة محاليل مواد كيميائية(مثل ألاسيتون و الفورمالدهيد الذي يعمل علي إزالة دور أيون السيانيد عند أستخدامه كعامل حجب) حيث تعمل هذه المواد علي أزالة عوامل الحجب وتلغي دورها، وذلك بتكسير روابط المعقد بين عامل الحجب وألايون الفلزي ، فمثلاً عند معايرة أيون المنجنيز في وجود ايونات فلزات آخرى مثل يأون الكوبلت و أيون الزئبق و أيون الزنكويأون النحاس و أيونالنيكل لايمكن تطبيق الطر يقة السابقة لرفع انتقائية معايرة EDTA لذلك يتم استخدام مادة لها قابلية التفاعل مع هذه الايونات فيما عدا ايون المنجنيز لتكوين معقدات مستقرة تمنع تفاعلها مع EDTA مثل إضافة ايون السيانيد CN^{-1}،حيث تتكون ايونات معقد مستقرة مع السيانيد وبهذا تصبح معايرة أيون المنجنيز معEDTA ممكنًا من دون حدوث تداخلات مع الايونات الأخرى إن وجدت وكذلك يتم إضافة طرطرات الصوديوم لمنع ترسيب هيدروكسيد المنجنيز $Mn(OH)_2$، وتتم إضافةحمض الاسكوربيك لمنع تأكسد المنجنيز الثنائي Mn^{+2}الى المنجنيز الرباعي MnO_2.

5. 4. 5. تحديد نقطة النهاية في معايرات تكوين المعقدات:

ويتم تحديد نقطة نهاية التفاعل في معايرات تكوين المعقدات بطرق بصرية أو طرق الية ، ويتم الكشف عن نقطة النهاية بالطرق البصرية باستخدام دلائل بصرية وذلك بتغير في قيم (pH)أو تغير في اللون أو تغيير في حالة المادة المعايرة ، إما عند استخدام الطرق الآلية للكشف عن نقطة نهاية التفاعل فقيم قياس التغيير الحاصل في احد الخواص الكهروكيميائية مثل(التغييرفي الجهد أوالتغيير في التيارأوالتغييرفي المقاومة) والطريقة الآلية الأكثراستعمالاً للكشف عن نقطة النهاية في معايرات تكوين المعقدات هي الطريقة الجهدية أي عن طريق قياس التغيير في فرق الجهد.

أولا الكشف عن نقطة نهاية التفاعل بصريا ً

. دلائل الايون الفلزي

وهذه الدلائل هي عبارة عن مواد عضوية معقد التركيب الكيميائي لها قابلية التفاعل مع ايونات فلزات العناصر لتكون معقدات كلابية ملونة ومختلفة التركيب في مدى معين PM ويتكون المعقد غالبا بلون شديد يمكن أن تراه العين في مدى تركيز مقداره 10^{-6} الى 10^{-7}مولاري ومن هذه ألادلة:

1 اريوكروم بلاك تي (Eriochrome blackT)

OH OH
$N_a^+SO_3^-$ N = N

2 الميروكسيد (Murxide)

3 بايروكتيكول البنفسجي (Pyrocatechol violet)

4 زيلنيول البرتقالي (Xylenol Orange)

ويتوفر في الوقت الحاضر لكل أيون فلزي عدد من الدلائل التي يمكن استخدامها عند تقديره ويختار الدليل المناسب في الغالب على أساس سهولة رؤية التغير في اللون وتحمل دلائل الايون الفلزي البصرية كدلائل الحامض– القاعدة فهي لها القدرة على تغير لونها بتغير قيم (pH) للمحلول ويعتبر دليل الايروكروم بلاك تى ، الذي يرمز لـه بـالرمز EBT أكثر الدلائل البصرية استعمالا في معايرات تكوين المعقدات فهو يكون معقدات حمراء مع أكثر من أرابعة وعشرين أيونا فلزيا مختلفا وهو مفيد جداً في معايرات تقدير عسر الماء (Mg^{+2} – Ca^{+2})، والجدول (2ـ 5. 4) يبين بعض التطبيقات على أستخدام دليل EBT كدليل في معايرات EDTA ويمكن توضيح عمل هذا الدليل بالمعادلة التالي:

الجدول (2. 5. 4) يبين تطبيقات على أستخدام EBT كدليل معايرات EDTA

الفلز	ظروف التجربة
الماغنسيوم . الرصاص . الخارصين . الكاديوم . المنجنيز . الكالسيوم	pH = 10
الفلزات الارضية النادرة	وجود اثار قليلة من الماغنسيوم pH = 10
الومنيوم . الحديديك . الكوبلت . النيكل . النحاس . الفضة . الزئبق الثنائي . الجاليوم . الفلزات الارضية النادرة	يستخدم الماغنسيوم للمعايرة العكسة pH = 10

ويظهر دليلEBT من المعادلات السابقة انه عندما تكونpH للمحلول اقل من 6.3 يكون لون محلول EBT احمر ويصبح لون محلوله ازرق عندما تكونpH للمحلول في المدى من(6.3 .11.5) ويصبح برتقالي عندما تصلpH للمحلول الى 11.5 واكبرمن ذلك.

ويمكن كتابة خطوات الاتزان التي تحدث في المحلول الذي يحتوى على (Mg^{+2}) بوجود دليل الايروكروم بلاك تيEBT

$$H_2In^{-1} + H_2O_{(Red)} \rightleftharpoons HIn^{-2}_{(blue)} + H_3O^{+}$$

عند pH = 11.5 أوأكبر يتفكك HIn^{-2} ....

$$HIn^{-2} + H_2O \rightleftharpoons In^{-3}_{(orange)} + H_3O^{+}$$

ويتم تفسير مايحدث عمليا كالأتي:

يظهر دليلEBT عند pH = 10 على صورة HIn^{-2} ازرق اللون وذلك عند استخدام محلول منظم والمحلول المنظم المناسب لهذه المعايرة هو $NH_4Cl - NH_3$ (pH له تتروح مابين 9.6 الى 10) فعند معايرة فلز Mg^{+2}مع EDTA يضاف قليلا من دليل EBT الى محلول الفلز قبل بداية المعايرة فيتكون أيون معقد أحمر وردى بذلك يتلون المحلول باللون الأحمر

$$Mg^{+2} + HIn^{-2} \rightleftharpoons MgIn^{-3}_{(red)} + H^{+}$$

فعند إجراء المعايرة لهذا المحلول مع محلول مع محلول EDTA فيتفاعل EDTA عندئذ مع جميع ايونات Mg^{+2} الحرة الموجودة في المحلول (أي Mg^{+2}غير المتحدة مع الدليل) تبعا للمعادلة الاتية:

$$Mg^{+2} + HY^{-3} \xrightarrow{pH=10} MgY^{-2} + H^{+}$$

ملاحظة (HY^{-3})هي الصيغة الأيونية السائدة لـ EDTA عند $pH = (6 - 10)$

وذلك لان الايون المعقد MgY^{-2} هو أكثر استقرار من الايون المعقد $MgIn^{-}$لذلك فهو يتكون أولا وبعد ذلك يتم إزاحة Mg^{+2}من معقد $MgIn^{-}$ ليكون معقد MgY^{-2}و عند هذه النقطة يحدث تغير في لون المحلول من الأحمر الى اللون الأزرق مما يدل على الوصول الى نقطة النهاية وذلك بتحرر الدليل HIn^{-2}

$$MgIn^{-} + HY^{-3} \rightleftharpoons MgY^{-2}_{(Mg-EDTA)} + HIn^{-2}_{(blue)}$$

وعند إجراء التجارب العملية يجب ضبط ظروف التجربة بعناية فائقة حتى يعمل الدليل بطريقة صحيحة ومناسبة ، لان إذا نقصت قيمة pH الى اقل من 10 فان معقد $MgIn^{-}$ يصبح إقل استقرار، ولا يتكون هذا المعقد إلا بوجود كمية فائضة من ايون فلز Mg^{+2} وإذا كان تابث أستقرار معقد فلز. الدليل ($MgIn^{-}$) كبير جدا فان نقطة النهاية تظهر متأخرة في حين انه إذا لم يكن للمعقد درجة أستقرار كافية فان نقطة النهاية ستظهر مبكراً،وعموماً فان استقرار معقد (الفلز. الدليل) يجب أن يكون اقل من استقرار (معقد الفلز . EDTA)

ثانيا . الكشف عن نقطة نهاية التفاعل بطريقة آلية:

تحديد نقطة نهاية التفاعل عن طريق قياس فرق الجهد يتم استخدام طريقة القياس الجهدية للكشف عن نقطة النهاية في معايرات الفلزات مع EDTA وحيث انه لا يوجد تغير في حالة التأكسد والاختزال أثناء المعايرة فيجب إضافة زوج أكسدة واختزال الى محلول العينة ويستخدم قطب كاشف مناسب أو قطب انتقائي للايونات وذلك ليتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة قياس فرق الجهد ومن الممكن في بعض الحالات معايرة الايون الفلزي مع معايرة تكوين المعقدات مثل EDTA وذلك باستخدام قطب كاشف يتكون من الفلز المراد تقديره ويعين الجهد على القطب الكاشف بواسطة نصف التفاعل التالي

$$M^{+n} + ne \rightleftharpoons M$$

وبالتالي فان الجهد على هذا القطب يعين بالمعادلة التالية

$$E = E^{\circ}_{(M^{+n},M)} - \frac{0.059}{n}.\log\frac{1}{[M^{+n}]}$$

وبما أن تركيز الايون الفلزي يتناقص أثناء المعايرة فان على القطب الكاشف سيتغير تبعا لذلك وعن الوصول الى نقطة التكافؤ فان قيمة pM تتغير بشكل مفاجئ مما يؤدي الى تغير مفاجئ في الجهد أيضا ويستخدم عادة قطب الكالوميل المشبع لإكمال الخلية (قطب مرجع).

5. 4. 6. منحنيات معايرات تكوين المعقدات:

أن الطرق المستخدمة في اشتقاق منحى معايرات تكوين المعقدات لا تختلف من حيث المبداء عن تلك التي

تستخدم في معايرات الترسيب والتعادل ، ولكن يجب الأخذ في عين الاعتبار وجود أكثر من ثابت اتزان مما جعل الحسابات أكثر تفضيلا عنها في معايرات الترسيب والتعادل ، ويتم رسم المنحيات في معايرات تكوين المعقدات بين قيم pM وحجم محلول EDTA القياسي المعايرو (pM عبارةعن علاقة تغير سالب لوغريتم تركيز ألايون الفلزي) ، يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$pM = -\log[M]$$

وتمثل قيم pM على المحور الصادي وحجم EDTA على المحور السيني ويمكن توضيح كيفية الحصول على منحنى معايرات تكوين المعقدات بدراسة المثال التالي:

1 ـ تمت معايرة 50مل من محلول فلز Mg^{+2} ذي تركيز $0.1M$ مع محلول EDTA ذي تركيز $0.1M$ إذا علمت أن ثابت استقرار معقد Mg−EDTA يساوى 5×10^{8} والشكل (1. 5. 4) يوضح منحني هذه المعايرة(معايرة أيون المغنيسيوم مع محلول قياسي منEDTA)

الخطوات: يمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الاتية

$$Mg^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons MgY^{-2}_{(Mg-EDTA)}$$

$$Ks = \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]}$$

1 . يتم حساب قيمة pMgعند إضافة صفر مل من محلول EDTA

$$pMg = -\log[Mg^{+2}]$$

$$\therefore pMg = -\log(0.1) = 1$$

2 . حساب قيمة pMgبعد إضافة 10 مل من محلول EDTA

مللى مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times50 = 5mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2} بعد إضافة 10 مل من EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times10 = 1mmol_{(Mg^{+2})}$$

ملى مولات Mg^{+2} المتبقية في المحلول دون تفاعل مع EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = 5-1 = 4mmol_{(Mg^{+2})}$$

بعد إضافة 10 مل من EDTA أصبح حجم المحلول الكلى60 مل

مللى مولات Mg^{+2}المتبقية في المحلول الكلى تساوى

$$mmol_{(Mg^{+2})}\ \frac{4}{60} = 0.0666mmol_{(Mg^{+2})}$$

بذلك يمكن حساب pMgبعد إضافة 10 مل من EDTA

$$\therefore pMg = -\log(0.0666) = 1.176$$

3 . حساب pMgعند اضافة 25 مل من محلول EDTA

مللى مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times 50 = 5mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2} بعد إضافة25مل من EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times 25 = 2.5mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2}المتبقية في المحلول الكلي (75مل)

$$mmol_{(mg^{+2})} = \frac{2.5}{75} = 0.0333mmol$$

$$\therefore pMg = -\log\left[Mg^{+2}\right] = -\log(0.0333) = 1.477$$

4 . حساب pMg عند إضافة 35 مل من محلول EDTA

مللى مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times 50 = 5mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات (Mg^{+2})عند إضافة 35 مل من EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times 35 = 3.5mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات (Mg^{+2})المتبقية في المحلول الكلي (85مل)

$$mmol_{(mg^{+2})} = \frac{1.5}{85} = 0.0176mmol$$

$$\therefore pMg = -\log(0.0176) = 1.754$$

5 . حساب pMgعند نقطة التكافؤ

عند إضافة 50 مل من محلول EDTA الى محلول Mg^{+2}عند نقطة التكافؤ نجد أن تركيز Mg^{+2}يكافئ تركيز Y^{-4}(EDTA) ونفرض أن هذا التركيز =Xمللى مول

$$\left[Mg^{+2}\right] = \left[Y^{-4}\right] = [EDTA] = X$$

ويمكن حساب مللى مولات معقد (MgY^{-2})Mg–EDTAالمتكون

$$\left[MgY^{-2}\right] = \frac{0.1\times 50}{100} - X$$

نظراًلان ثابت أستقرار تكوين المعقد كبيرة تهمل قيمة (X) بعد تكوين المعقد لانها صغيرة جداً،بذلك يمكن حساب عدد مللى مولات MgY^{-2}من المعادلة السابقة

$$\left[MgY^{-2}\right] = \frac{0.1\times 50}{100} = 0.05mmol$$

ثابت الاتزان للمعقد MgY^{-2}

$$Ks_{(MgY^{-2})} = \frac{\left[MgY^{-2}\right]}{\left[Mg^{+2}\right]\left[Y^{-4}\right]}$$

نعوض في المعادلة السابقة لحساب عدد مللى مولات Mg^{+2} (أيX)

$$\because 5\times10^{8} = \frac{0.05}{X\times X}$$
$$\therefore X^{2} = \frac{0.05}{5\times10^{8}} = 1\times10^{-10}$$
$$\therefore X = \sqrt{1\times10^{-10}} = 1\times10^{-5}\text{mmol}$$
$$\therefore X = \left[Mg^{+2}\right] = 1\times10^{-5}\text{mmol}$$
$$\therefore pMg = -\log\left[Mg^{+2}\right] = -\log\left(1\times10^{-5}\right) = 5$$

6 . حساب pMg بعد نقطة التكافؤ:

عند إضافة 60 مل من محلول EDTA ، يمكن حساب عدد مللى مولات Y^{-4} المضافة،كما يمكن حساب عدد مللى مولات Mg^{+2} الموجود

ومن خلال ذلك نجد أن عدد مللى مولات Y^{-4} الباقية في المحلول تساوى عدد مللى مو لات Y^{-4} المضافة سالب عدد مللى مولات Mg^{+2} الموجودة في المحلول .

عدد مللى مولات Y^{-4} المضافة $\quad mmol_{(Y^{-4})} = M\times V = 0.1\times60 = 6mmol$

عدد مللى مولات Mg^{+2} الموجودة $\quad mmol_{(Mg^{+2})} = M\times V = 0.1\times50 = 5mmol$

عدد مللى مولات Y^{-4} الباقية في الحجم الكلي(110مل) $\quad mmol_{(Y^{-4})} = 6-5 = 1mmol$

عملياً نجد أن عدد مللى مولات المعقد (MgY^{-2}) في الحجم الكلى(110مل) يساوى $\frac{5}{110}+X$ (الناتجة من تفكك المعقد)

عدد مللى مولات Y^{-4} في الحجم الكلي (110) للمحلول يساوى $\frac{1}{110}-X$ (الناتج من تفكك المعقد)

وبما أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد عالية فان قيمة X قليلة جدا لذلك يمكن إهمالها وبذلك تصبح قيم عدد مللى مولات (MgY^{-2}) و (Y^{-4}) في الحجم الكلي للمحلول (110مل) تساوى $\left(\frac{5}{110}\right)$ و $\left(\frac{1}{110}\right)$ على الترتيب، وبتعويض في معادلة ثابت الاتزان للمعقد

$$Ks_{(MgY^{-2})} = \frac{\left[MgY^{-2}\right]}{\left[Mg^{+2}\right]\left[Y^{-4}\right]}$$
$$\because 5\times10^{8} = \frac{\left[\frac{5}{10}\right]}{\left[Mg^{+2}\right]\left[\frac{1}{10}\right]}$$
$$\therefore \left[Mg^{+2}\right] = \frac{5}{5\times10^{8}} = 1\times10^{-8}$$
$$\therefore pMg = -\log\left[1\times10^{-8}\right] = -\log\left(1\times10^{-8}\right) = 8$$

7 . حساب pMg عند اضافة 100مل من محلول EDTA

مللى مولات Y^{-4} المضافة $mmol_{(Y^{-4})} = 0.1 \times 100 = 10mmol$

مللى مولات Mg^{+2}الموجودة في البداية $mmol_{(Mg^{+2})} = 0.1 \times 50 = 5mmol$

مللى مولات Y^{-4}الباقية في المحلول الكلي (150مل) $mmol_{(Y^{-4})} = 10 - 5 = 5mmol$

مللى مولات المعقد(MgY^{-2}) في المحلول الكلي يساوى $\frac{5}{150} + X$ (الناتجة من تفكك المعقد)

مللى مولات (Y^{-4})في المحلول الكلي يساوى $\frac{5}{150} + X$ (الناتجة من تفكك المعقد)

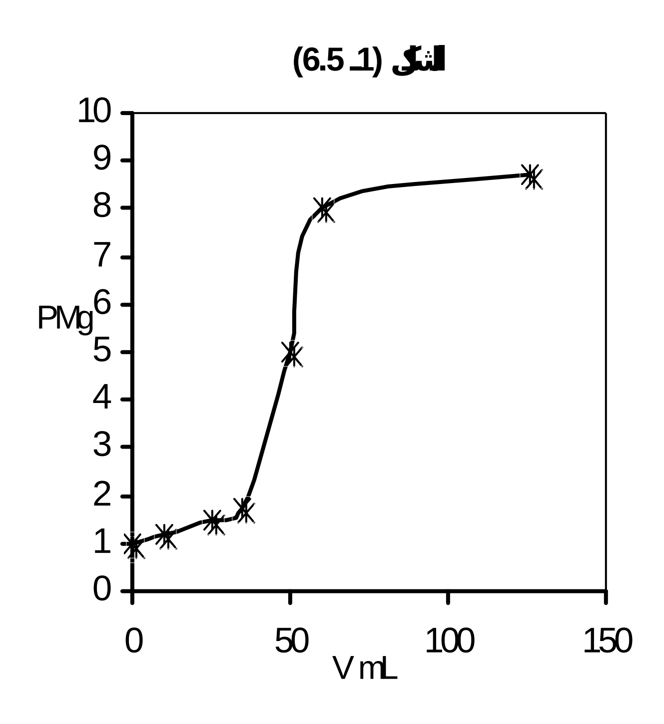
$$\because Ks = \frac{[MgY]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]}$$

$$\therefore 5 \times 10^8 = \frac{\left[\frac{5}{150}\right]}{[Mg^{+2}]\left[\frac{5}{150}\right]}$$

$$\therefore [Mg^{+2}] = \frac{1}{5 \times 10^8} = 2 \times 10^{-9}$$

$$\therefore pMg = -\log[2 \times 10^{-9}] = -\log(2 \times 10^{-9}) = 8.698$$

الشكل (1ـ 6.5)



5. 5. 1. تطبيقات عملية على معايرات تكوين المعقدات:

التجربة (1)

أ . تقديرعسرالماء الكلي.................ب . تقدير تركيز الكاليسوم والماغنيسيوم في مياه الشرب

يرجع أسباب عسرالماء الطبيعية إلي التراكمات الطبيعية للأملاح التي تنوب من التربة والتراكيب الجيولوجية أو بالتلوثـــــات المباشـــــرة وتوجـــد كاتيونـــــات الكاليســــوم الماغنيســــيوم علـــــى هيئـــــة ملـــــح كربونـات ($CaCO_3$ & $MgCO_3$)،حيـث يقـدر عسـر المـاء بحسـاب تركيـز كربونـات الكالسـيوم، بوحـدات (ملجم/لتر) mg/L أوجزء لكل مليون جزء (ppm)

. الهدف من التجربة

تقدير العسرالكلي للماء عن طريق معايرات تكوين المعقدات بأستخدام محلول قياسي من EDTA تركيزه $0.01M$ ($Na_2H_2Y.2H_2O$) في وجود الأيروكروم بلاك تى كدليل.

. معادلات التفاعل للمعايرة(أ)

1. أثناء المعايرة

$$Ca^{+2} + H_2Y^{-2} \rightarrow CaY^{-2} + 2H^{+}$$

$$Ca^{+2} + MgY^{-2} \rightarrow CaY^{-2} + Mg^{+2}$$

2 . عند نقطة النهاية

$$Mg^{+2} + HIn^{-2} \longrightarrow MgIn^{-} + H^{+}$$

$$MgIn^{-} + H_2Y^{-2} \longrightarrow MgY^{-2} + HIn^{-2} + H^{+}$$

(احمر) (عديم اللون) (عديم اللون) (ازرق)

حيث........... HIn^{-2} دليل EBT.............& H_2Y^{-2}محلول (EDTA)

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة(أ ، ب)

. محلول EDTA ثنائي الصوديوم ثنائي الماء تركيزه $0.01M$ ويحضر هذا المحلول كالأتي،يتم تجفيف عينة من ملح EDTA ثنائي الصوديوم ثنائي الماء لمدة ساعتين على درجة حرارة 80 في فزن تجفيف،ثم تبرد هذه العينة في مجفف ثم يتم وزن وزنه مقدارها 3.723 جم من العينة ثم تذوب في الماء الخالي من الايونات في دورق قياسي سعة 1000 مل ثـم يكمـل الحجم بالمـاء الخـالي مـن الايونـات حتـى العلامـة ثم رج المحلـول للتجانس،ويتم حفظ المحلول بعد تحضيره في أوعيـة مـن البولي أيثلين لان محلول EDTA لـه القدرة علـى التفاعل مع الكاتيونات الثنائية الداخلة في تركيب الزجاج

. محلول منظم ($pH = 10$)هوعبارةعن $NH_4Cl - NH_3$، ويحضر بإذابة 64جم من ملح كلوريد الامونيوم في الماء الخالي من الايونات ثم يضاف إليه 57 مل من محلول الامونيا المركز في دورق قياسي سعة واحد لتر ويكمل الحجم حتى العلامة ويرج المحلول جيدا للتجانس ويتم تخزينه في قنينة مصنوعة من البولي ايثلين.

. دليل الايروكروم بلاك تي (EBT)

يمكن استخدام هذا الدليل علـى صورة محلول إوعلي هيئـة ملح ،ويتم تحضيره عندما يكون علـى صورة

محلول بإذابة 200ملجم من الملح الصلب للدليل EBT في15مل من ثلاثي ايثانول أمين و5مل من الكحول الايثليى النقي.

أما تحضيره في صورة ملح صلب يتم بطحن 1جم من الدليلEBT مع200جم من ملح الطعام NaCl ويتم الاحتفاظ به في قنينة محكمة حتى لا يتلف بالرطوبة

وعندما يستخدم الدليل على هيئة محلول فانه يكون صالح فقط الى عدة أيام لأنه غير ثابت عند معاملة جزء من محلول Mg−EDTA مع المحلول المنظم pH = 10

. دليل الميروكسيد

ويحضر هذا الدليل بطحن 0.4جم من دليل الميروكسيد مع 100جم من ملح الطعام NaCl ويتم الخلط جيدا ويتم حفظ الدليل في أوعية محكمة لان رطوبة الهواء تساعد في تلف الدليل وهذا الدليل يتغير لونه من اللون الوردي القر نفلي الى اللون الأرجواني عند انتهاء المعايرة أي عند نقطة النهاية

ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (1M) ويحضر هذا المحلول بإذابة 4جم من ملح NaoH في كمية من الماء المقطر المغلي مسبقا في دورق قياسي سعة 1 لتر ويكمل الحجم حتى العلامة ويرج المحلول جيدا للتجانس

. مقياسpH ميتر (جهاز pH ميتر)

ـ محلول 0.005 مولارى من (Mg−EDTA) ويحضر هذا المحلول بإضافة كميات متكافئة من كلوريد الماغنسيوم 0.01M $MgCl_2$، EDTA (0.01M)

ويتم استخدام هذا المحلول في حالة العينات التي لا تحوى أيون ماغنسيوم حيث يتم إضافة حوالي 1 مل من Mg−EDTA للعينة المدروسة .

. السحاحة. الدورق المخروطي . كأس سعة 250 مل . ساق زجاجية . حامل السحاحة . ماصة قياسية

. خطوات التجربة (أ)

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم بالماء الخالي من الايونات

ـ بعد تنظيف السحاحة بالماء يتم تنظيفها بقليل من محلول EDTA القياسي المستخدم في التجربة وذلك للتخلص من بقايا الماء ثم إملاء السحاحة بمحلول EDTA القياسي0.01Mمع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور

ـ خذ 50 مل من عينة الماء بواسطة الماصة القياسية في دورق المعايرة (دورق مخروطي) ثم أضف الى الدورق (2مل) من المحلول المنظم ، و1مل من معقد Mg−EDTA (ولا يضاف هذا المحلول المعقد إلا في حالة التأكسد من عدم احتواء العينة على ايون الماغنسيوم) ثم يضاف الدليلEBT حوالي خمس قطرات إذا كان الدليل على صورة محلول أو ملعقة صغيرة إذا كان الدليل في صورة ملح

مع ملاحظة عدم إضافة الدليل بكميات كبيرة للمحاليل المخففة كذلك يجب أن تتم إضافة المحلول المنظم قبل إضافة الدليل هذا بدوره يمنع تفاعل ايونات الحديد القلية مع الدليل حيث يدل التغير في اللون عند نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) من الأحمر الى البنفسجي بدلا من الأزرق وجود كميات كبيرة من الحديد في العينة

في هذه الحالة يمكن إزالة التداخلات بإضافة عدد قليل من بلورات سيانيد البوتاسيوم KCN بعد إضافة المحلول المنظم مباشرة ، ويتم إضافة واحد جرام من $FeSO_4.7H_2O$ بعد الانتهاء من المعايرة مباشرة للتخلص من المادة السامة المتبخرة المتكونة نتيجة لإضافة سيانيد البوتاسيوم حيث تعمل كبريتات الحديدوز المائية على تحويل (HCN) المادة المتبخرة السامة الى معقد $Fe(CN)_6^{-4}$ وفي حالة احتواء،العينة على النحاس فيتم إضافة قليلا من بللورات هيدروكسيل أمين الهيدروكلوريد الذي يعمل على اختزال النحاس الثنائي Cu^{+2}الى نحاس أحادى Cu^{+} وبذلك يمنع تأثير التداخل ترج محتويات الدورق جيدا

. إبداء معايرة العينة بتنقيط محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية (حتى يتحول لون المحلول من الأحمر الى اللون الأزرق) سجل الحجم المستهلك من EDTA من السحاحة

ـ كرر عملية المعايرة ثلاث مرات ثم خذ متوسط الحجم المستهلك من السحاحة من EDTA القياسي ليكن (V_1)

. الحسابات:

يقدر عسر الماء الكلي على هيئة كربونات كالسيوم $CaCO_3$ ويتم حسابها كالأتي:

$$1\,mmol_{(EDTA)} \equiv 1\,mmol_{(Ca^{+2})}$$

$$M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Ca^{+2})}$$

$$0.01 \times V_1 = M_2 \times 50$$

$$\therefore M_{2(Ca^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{50_{(Ca^{+2})}} = mol/L$$

$$Cmg/L_{(Ca^{+2})} = M \times MolWt_{(CaCO_3)} \times 10^3 = mg/L$$

. خطوات التجربة (ب)

ب . تقدير تركيزكلامن الكالسيوم والماغنسيوم مياه الشرب بالوحدات المول/لتر والمللى جرام/لتر،والمللى جرام/20مل ، والميكروجرام/1مل،والميكرومول /100 مل

يتم إجراء هذه التجربة عمليًا على خطوتين متتاليتين حيث يتم في الخطوة الأولى حساب حجم EDTA القياسي الذي يكافئ كلامن الكالسيوم والماغنسيوم بأستخدام دليل الاير وكروم بلاك تى(EBT) عند($pH = 10$)

والخطوة الثانية يتم فيها حساب حجم EDTA القياسي الذي يكافئ الكالسيوم فقط وتتم هذه الخطوة عند $pH = 12$ حيث تتم إضافة هيدروكسيد الصوديوم 1مول/لتر لتعديل قيمةpH، ويستخدم دليل الميروكسيد في هذه المعايرة للوصول الى نقطة التكافؤ

معادلات التفاعل:

1. عند $pH = 10$

$$Ca^{+2} + EBT \xrightarrow{pH=10} Ca - EBT_{(Red)}$$

$$Ca - EBT_{(Red)} + EDTA \longrightarrow Ca - EDTA_{(blue)} + EBT$$

2. عند $pH = 12$ $Mg^{+2} + 2OH^{-1} \longrightarrow Mg(oH)$

$$Ca^{+2}{}_{(sampl)} + Murexid \xrightarrow{pH=12} Ca - Murexid$$
$$Ca - Murexid + EDTA \xrightarrow{pH=12} Ca - EDTA + Murexid$$

. خطوات التجربة:

. ظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم بالماء الخالي من الايونات.

ـ إملاء السحاحة بمحلول EDTA القياسي تركيزه 0.01M مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور حتى لا يحدث خطاء في قراءة الحجم

ـ بالماصة القياسية خذ 100 مل من عينة مياه الشرب في دورق المعايرة ثم أضف الى الدورق 2 مل من المحلول المنظم($pH = 10$) ثم أضف حوالي تصف جرام من دليل الايروكروم بلاك تى رج الدورق جيدا حتى يذوب الدليل ولاحظ ماذا يحدث للمحلول في الدورق؟

ـ إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية (أي حتى يتحول لون المحلول من الأحمر الوردي الى الأزرق)

وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (Vمل)

.كررالتجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجم المستهلك وليكن (V_1مل) وهذا الحجم يمثل حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم والماغنسيوم

. نظف دورق المعايرة جيدا بالماء الخالي من الايونات ثم بواسطة الماصة القياسية خذ 100 مل من عينة مياه الشرب في الدورق المخروطي ثم أضف الى الدورق (2مل من محلول NaOH تركيزه1مول/لتر)

. أضف الى الدورق حوالي $\frac{1}{2}$جم من دليل الميروكسيد ورج الدورق جيداً

ـ إبداء في عملية المعايرة بتنقيط محلولEDTA القياسي قطرة مع الرج المستمرواستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية أي حتى يتحول لون المحلول من الأحمر الوردي الى الأحمر الأرجواني وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V مل

.كرر التجربة ثلاثة مرات وخذ متوسط الحجم وليكن (V_2مل) ويمثل هذا الحجم حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم فقط.

. الحسابات:

حساب تركيز الكالسيوم بما أن متوسط حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم فقط هو(V_2مل) عليه يتم حساب تركيز الكالسيوم من العلاقة التالية:

$$M_1 \times V_{1(Ca^{+2})} = M_2 \times V_{2\,(EDTA)}$$

$$M_1 \times 100 = 0.01 \times V_2$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times V_2}{100} = \quad mol/L$$

حساب تركيز الماغنسيوم:

V_1مل تمثل حجم EDTA المستهلك خلال المعايرة الذي يكافئ الكالسيوم والماغنسيوم

V_3مل تمثل حجمEDTA الذي يكافئ الماغنسيوم فقط ويتم الحصول عليه كالأتي:

الحجم الذي يكافئ Mg^{+2} = الحجم الذي يكافئ Ca^{+2},Mg^{+2} – الحجم الذي يكافئ Ca^{+2} فقط

حساب تركيز الكالسيوم:

$$\because V_3 = V_1 - V_2 = ml$$

$$\therefore M_1 \times V_{1\ (Mg)} = M_3 \times V_{3\ (EDTA)}$$

$$M_1 \times 100 = 0.01 \times V_3$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times V_3}{100} = mol/L$$

بعد حساب مولارية الكالسيوم والماغنسيوم يمكن حساب التركيز بالنسبة للكالسيوم والماغنسيوم بالوحدات الأخرى .

التركيز بوحدة(ppm)

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000 = ppm$$

التركيز بالمللى جرام/20مل

$$C_{mg/20mL} = \frac{M \times Mol.Wt \times 1000}{50}$$

التركيز بالميكروجرام/1 مل

$$C_{\mu g/1ml} = \frac{M \times Mol.Wt \times 10^6}{1000}$$

التركيز بالميكروجرام/100 مل

$$C_{\mu g/100ml} = \frac{M \times Mol.Wt \times 10^6}{10}$$

ملاحظة:

ـ أن التطبيق العملي لهذه التجارب دائما يحتاج الى الدقة والتأني من حيث التطبيق وكذلك ضبط ظروف التجربة خاصة قيمpH، لذلك يجب أن يتوفر في المعمل (جهازpHميتر) وذلك لان قيم pHمهمة لتطبيق هذه التجارب عملياً وتلعب دوراساسي في تحديد نقطة التكافؤ وتغير لون الدليل أثناء المعايرة.

. يجب أن تتم المعايرة بسرعة بعد إضافة محلول ($NaOH$) لان قيمة pH لمحلول العينة عالية.

. يجب إن تكون كمية الدليل المضافة قليلة مأمكن ذلك

. يتم تنظيف الأدوات وتحضيرالمحاليل القياسية بالماء الخالي من ألايونات

. يجب أن تكون المحاليل القياسية المستخدمة حديث التحضير

التجربة (2)

تقدير الرصاص (pb^{+2})في محلول عينة ما عن طريق معايرات تكوين المعقدات

. الهدف من التجربة:

تعين تركيز الرصاص في عينة ما عن طريق المعايرة بواسطة محلول قياسيEDTA تركيزه0.01 M

. معادلات التفاعل:

$$pb^{+2} + XylenolOrange \xrightarrow{pH=5} pb^{+2} - XylenolOrange$$

(معقد . ارجواني)

عند نقطة التكافؤ.

$$pb^{+2} - XylenolOrange + EDTA \longrightarrow pb^{+2} - EDTA + Xyle$$

(معقد . اصفر)

. الأدوات والمواد المطلوبة:

ـ محلول منظم$pH = 5$و هو عبارة عن ملح خلات الصوديوم مع حمض الخليك وpHهذا المحلول المنظم تتراوح ما بين3.74 . 5.74

. محلول قياسي من EDTA ويحضر بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة الأولى.

. محلول دليل الزايلينون البرتقالي.

ويحضر بأذبة0.1جم من الدليل في 100مل من 50مل كحول أيثيلي ويكون هذا المحلول ثابتًا لعدة شهور

. جهاز قياس pH ميتر للتأكد دائما من قيمpH للمحاليل.

. الأدوات الزجاجية الخاصة بالتجربة وهى نفس الأدوات في التجربة السابقة.

. خطوات التجربة:

ـ بعد تنظيف أدوات التجربة جيدا بالماء الخالي من الايونات يتم أخذ 50مل بالماصة القياسية من محلول العينة التي تحتوى الرصاص في دورق المعايرة (دورق مخروطي)

. املأ السحاحة بمحلول EDTA القياسي0.1 M

ـ أضف إلي الدورق المخروطي 5 مل من المحلول المنظم$5 = pH$ميتر للمحلول ثم أضف 4 قطرات من الدليل ورج المحلول جيدا ولاحظ اللون المتكون

ـ إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول EDTA من السحاحة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى يتغير لون المحلول من الأرجواني إلي الأصفر وسجل الحجم المستهلك من EDTA من السحاحة وليكن Vمل

.كرر التجربة ثلاثة مرات ثم خد متوسط الحجم لEDTA وليكنV_1

. الحسابات:

من المعادلات نجد أن:................ $1mol_{(EDTA)} \equiv 1mol_{(Pb^{+2})}$

$$M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(pb^{+2})}$$

$$0.01 \times V_1 = M_2 \times 50$$

$$\therefore M_{2(pb^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{50} = mol/L$$

ومنها يمكن حساب تركيز الرصاص في العينة بوحدة الملجرام /لتر(ppm)

$$Cmg/L = M \times Mol.Wt \times 10^3$$

التجربة(3)

تقدير الالومنيوم (Al^{+3})بطريقة المعايرات الخلفية (العكسية) بأستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M)

هناك العديد من ايونات الفلوات المختلفة التي يصعب معايرتها مباشرة مع عامل التعقيد (EDTA) وذلك لعدة أسباب لإجراء المعايرة أو قد يكون بسبب التداخلات مع أيونات فلزات أخرى أو عدم توفر دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية في مثل هذه الحالات يتم تطبيق المعايرة الغير مباشرة (العكسية) والتي تتم بإضافة فائض(حجم زيادة) من المحلول القياسيEDTA (عامل التعقيد) إلي محلول العينة ثم تجرى عملية معايرة عكسية لمحلول EDTA الزائد في محلول العينة بواسطة محلول قياسي لأيون فلزي أخر لا يعاني صعوبات في تكوين معقد مع EDTA وله دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية وفي الغالب يتم استخدام فلز الزنك او فلز الماغنيسيوم

. الهدف من التجربة:

تعين تركيز أيون الالومنيوم (Al^{+3})في محلول عينة ما بوحدة المول/ لترو الوحدات الآخرى،عن طريق المعايرة بأستخدام محلول قياسي 0.01M من EDTA

معادلات التفاعل:

$$\underset{\text{(فائض)}}{2Al^{+3} + 3EDTA} \longrightarrow \underset{\text{معقد}}{Al_2 - EDTA_3}$$

$$\underset{\text{(الزيادة)}}{EDTA + Zn^{+2}} \longrightarrow \underset{\text{معقد}}{Zn - EDTA}$$

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA مول/لتر

. محلول كبريتات الزنك 0.01M مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول الامونيا(NH_3)

ـ السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية سعة 50 او 25مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . سخان كهربائي . جهاز pH ميتر

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة بالماء الخالي من الايونات

. خد بواسطة الماصة 25 مل من محلول العينة التي تحتوى الالومنيوم

. املأ السحاحة بمحلول كبريتات الزنك القياسي 0.01M واضبطها وتأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلأ الجزء ما تحن الصنبور ويتم ضبطها على التدريج صفر.

ـ أضف إلي الدورق المخروطي زيادة من محلول EDTA القياسي 0.01M (V_Xمل) ومقدار هذا الحجم 50مل

. اضبط قيمةpH للمحلول بين $pH = 7$ إلي $pH = 8$ وذلك بإضافة قطرات من محلول الامونيا تم قس بواسطة جهاز pHميتر.

. سخن المحلول علي سخان كهربائي لمدة 5 دقائق ثم إترك المحلول يبرد في درجة حرارة المعمل

. بعد التأكد من قيمةpH، أضف إلي المحلول حوالي $\frac{1}{2}$جم من دليل ايروكروم بلاك تي ورج المحلول جيدا ولاحظ لون المحلول (ازرق).

ـ إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول كبريتات الزنك القياسية(0.01M) من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلي نقطة النهاية (أي حتى يتحول لون المحلول من الأزرق إلي الأحمر)، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (Vمل).

. اعد التجربة ثلاثة مرات ثم خد متوسط حجم كبريتات الزنك المستهلك من السحاحة وليكن (V_1مل)

. الحسابات: من خلال معادلات التفاعل نجد أن:

$$\because 2mol\left(Al^{+3}\right) \equiv 3mol\left(EDTA\right)$$

$$\therefore 3\left(M_1 \times V_2\right)_{\left(Al^{+3}\right)} = 2\left(M_2 \times V_2\right)_{(EDTA)}$$

ويتم حساب حجم EDTAالذي يكافئ الالومنيوم Al^{+3} (V_2مل) كالأتي:

حجم EDTA الذي يكافئ Al^{+3} =حجم الفائض من EDTA (سالب) حجم كبريتات الزنك التي تكافئ الزيادة من EDTA الغير متفاعلة مع الالومنيوم

$$V_{2\left(EDTA \equiv AL^{+3}\right)} = V_{X(EDTA)} - V_{1(Zn \equiv EDTA)}$$

$$V_2 = V_X - V_1 = ml$$

$$\because 2\left(0.01 \times V_2\right)_{EDTA} = 3\left(M_2 \times 25\right)_{Al^{+3}}$$

$$\therefore M_{2\left(Al^{+3}\right)} = \frac{2\left(0.01 \times V_1\right)_{EDTA}}{3 \times 25} = mol/L$$

التركيز بالميكرومول/1مل:

$$C_{(\mu mol/1ml)} = \frac{M \times 10^6}{1000} \mu mol/1ml$$

التركيز بالمللي جرام/ لتر:

$$C_{(mg/L)} = M \times MOl.Wt \times 1000 = ppm(mg/L)$$

التجربة (4)

تقدير مولارية وتركيز كلاً من الرصاص pbوالزنك Zn في محلول خليط مجهول بأستخدام محلول قياسي من (0.01M)EDTA

ألادوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول منظم $pH = 10$

. ملح طرطرات البوتاسيوم

. محلول 0.1M سيانيد البوتاسيوم (مادة سامة)

. محلول خليط مجهول يحتوي علي الرصاص والزنك

ـ السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية سعة 50 إو25مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . جهاز pHميتر

خطوات التجربة:

. خد 25 مل من محلول الخليط المجهول في دورق المعايرة

. اضف إلي الدورق حوالي 1جم من ملح طرطرات البوتاسيوم و2 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم ويضاف هذا المحلول بواسطة سحاحة او ماصة آلية

. يضاف إلي الدورق 5 مل محلول منظم $pH = 10$ وكمية قليلة من دليل الأيروكروم بلاك تي

. أملا السحاحة بمحلولEDTA القياسي0.01M

ـ أبد عملية المعايرة قطرة قطرة حتي يتحول لون المحلول الي اللون ألازرق وسجل الحجم المستهلك وليكن V_1

ـ يتم أعادة نفس الخطو ات السابقة علي إن يتم أخد نفس الحجم من محلول الخليط المجهول25 مل وتتم أضافة نفس ألاضافات السابقة ماعدا سيانيد البوتاسيوم لايتم أضافته وتجرى عملية المعايرة حتي يتغير لون المحلول إلي اللون ألازرق وسجل الحجم المستهلك وليكن V_2

الحسابات:

V_1 تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الرصاص فقط............................ $V_1 \equiv pb^{+2}$

V_2 تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الرصاص وأيون الزنك.......... $V_2 \equiv pb^{+2} + Zn^{+2}$

حساب مولارية وتركيز الرصاص:

$$\because M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(pb^{+2})} \ldots\ldots\ldots \therefore 0.01 \times V_1 = M_2 \times 25$$

$$\therefore M_{2(pb^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{25} = mol/L$$

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000$$

حساب مولارية وتركيز الزنك:

حجم EDTA الذي يكافئ الزنك فقط...................... $V_{EDTA} \equiv Zn = V_2 - V_1$

$$\because M_1 \times (V_2 - V_1)_{(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Zn^{+2})} .... \therefore 0.01 \times (V_2 - V_1)_{(EDTA)} = M_2 \times 25$$

$$\therefore M_{2(Zn^{+2})} = \frac{0.01 \times (V_2 - V_1)}{25} = mol/L$$

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000$$

التجربة(5)

تقدير مولارية وتركيز كلاً من الكالسيوم Ca والزنك Zn في محلول خليط مجهول بأستخدام محلول قياسي من EDTA(0.01M)

ألادوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول منظم $pH = 10$

. محلول هيدروكسيد الصوديوم1M

. دليل الميروكسيد

. محلول 0.1M سيانيد البوتاسيوم (مادة سامة)

. محلول خليط مجهول يحتوي علي الكالسيوم والزنك

. خطوات التجربة:

. أملا السحاحة بمحلولEDTA القياسي

. بواسطة الماصة القياسية خد 25 مل من محلول خليط المجهول في الدورق المخروطي

. أضف إلي الدورق 5 مل من محلول المنظم وقليلاً من دليل الأيروكروم بلاك تي

. أبد عملية المعايرة قطرة قطرة مع الرج حتي يتغير لون المحلول إلي اللون ألازرق وسجل الحجم المستهلك وليكن V_1

. نظف الدورق المخروطي ثم خد فيه 25 مل من محلول خليط المجهول

. أضف إلي الدورق 2 مل من سيانيد البوتاسيوم ويضاف هذا المحلول بواسطة سحاحة او ماصة آلية

. يضاف إلي الدورق 2 مل من هيدروكسيد الصوديوم وقليلاصمن دليل الميروكسيد

. عاير المحلول قطرة قطرة مع الرج حتي يتغير لون المحلول إلي اللون ألازرق سجل الحجم وليكن V_2

الحسابات:

V_1 ثمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الكالسيوم والزنك............ $V_1 \equiv Ca^{+2} + Zn^{+2}$

V_2 تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الكالسيوم فقط........................ $V_2 \equiv Ca^{+2}$

حساب مولارية وتركيز الكالسيوم:

$$\because M_1 \times V_{1(Ca^{+2})} = M_2 \times V_{2(EDTA)} \ldots\ldots\ldots \therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times V_2$$

$$\therefore M_{1(Ca^{+2})} = \frac{0.01 \times V_2}{25} = mol/L$$

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000$$

حساب مولارية وتركيز الزنك:

حجم EDTA الذي يكافئ الزنك فقط........................ $V_{EDTA} \equiv Zn = V_1 - V_2$

$$\because M_1 \times V_{1(Zn^{+2})} = M_2 \times V_1 - V_{2(EDTA)} \ldots\ldots\ldots \therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times (V_1 - V_2)$$

$$\therefore M_{1(Zn^{+2})} = \frac{0.01 \times (V_1 - V_2)}{25} = mol/L$$

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000$$

5. 6. 1. أمثلة محلولة:

1 . في احد المعايرات الغير مباشرة لتقدير تركيز أيون Ca^{+2}في محلول عينة مجهولة تمت معايرة25مل من محلول العينة بأستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M) علماً بإن حجم الزيادة من EDTA (50مل) وبعد نهاية المعايرة تحصلنا على النتائج التالية:

حجم محلول كبريتات الماغنيسيوم (0.01M) الذي يكافئ الزيادة من EDTA

القراءة الأولى =31.8 مل　　　　القراءة الثانية=32.0 مل

القراءة الثالثة 31.7مل

أحسب تركيز أيونات الكالسيوم(Ca^{+2}) بالوحدات

أ . مول/ لتر　　　　ب . ميكرومول/1مل

ج .مللي جرام/1000 مل　　　　د .مللي جرام /0.01 لتر

الحل

حساب حجم EDTA(0.01M) الذي يكافئ ايونات Ca^{+2}في العينة يساوى حجم الفائض منEDTA سالب متوسط حجم كبريتات الماغيسيوم التي تكافئ الزيادة من EDTA

$$V_{EDTA} = 50 - \left(\frac{31.8 + 32.0 + 31.7}{3} \right)$$

$$\therefore V_{EDTA} = 50 - 31.83 = 18.17ml$$

أ . نعوض في العلاقة التالية

$$M_1 \times V_{1(Ca^{+2})} = M_2 \times V_{2(EDTA)}$$

$$\because M_1 \times 25 = 0.01 \times 18.17$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times 18.17}{25} = 7.268 \times 10^{-3} mol/L$$

ب . حساب التركيز بالميكرومول/1 مل

$$C\mu mol/1ml = \frac{7.268 \times 10^{-3} \times 10^{6}}{10^{3}} = 7.268 \mu mol/1ml$$

ج .حساب التركيز بالمللي جرام/1000مل

$$Cmg/1000ml = M \times Mol.Wt \times 1000$$

$$C = 7.268 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^{3} = 290.72 mg/1000ml$$

د .حساب التركيز بالمللي جرام/0.01 لتر

$$\because Cmg/0.01L = \frac{M \times Mol.Wt \times 10^{3}}{100}$$

$$\therefore Cmg/0.01L = \frac{7.268 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^{3}}{100} = 2.9072 mg/0.01L$$

2 . أجريت معايرة لمحلول عينة ماء غير نقية حجمها100مل باستخدام معايرات تكوين المعايرات بأستخدام محلول قياسي من EDTAتر كيزه74.4 مللى جرام /0.01 لتر وقد لزم للوصول إلى نقطة التكافؤ حجم منEDTA مقداره65مل عبرعن عسر عينة الماء بوحدة mg/l (ppm) من كربونات الصوديوم.

إذا علمت إن الوزن الجزئي لـ $CaCO_3$=100جم/مول

الوزن الجزئي لـ EDTA=372 جم/مول

الحل

يتم حساب مولارية عسر الماء في صورة $CaCO_3$بتطبيق المعادلة الاتية:

$$M_1 \times V_{1\ (EDTA)} = M_2 \times V_{2(CaCo_3)}$$

أولا/ يتم حساب مولارية EDTA كالأتي:

$$\because C_{EDTA} = 74.4mg/0.01L = 74.4mg/10ml$$

$$\therefore M_{EDTA} = \frac{C}{Mol.Wt} = \frac{74.4mg/10ml}{372} = 0.2mmol/10ml$$

$$\therefore M_{EDTA} = \frac{0.2mmol/10ml \times 100}{1000} = 0.02mol/L$$

$$\because M_1 \times V_{1\ (EDTA)} = M_2 \times V_{2(CaCo_3)}$$

$$0.02 \times 65 = M_2 \times 100$$

$$\because M_{2(CaCo_3)} = \frac{0.02 \times 65}{100} = 0.013mol/L$$

$$Cmg/L = 0.013 \times 372 \times 10^3 = 4836ppm$$

3 . محلول عينة يحتوى على ايونات الكالسيوم وايونات الماغنسيوم حلل 25 مل من هذه العينة عن طريق معايرات تكوين المعقدات فقد تمت هذه المعايرة على خطوتين الخطوة الأولى تمت معايرة 25 مل من العينة مع محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.05 M مول /لتر في وجود دليل EBT عند $pH = 10$ ولقد تغير لون المحلول من أحمر الي بنفسجي بعد أضافة 30مل من المحلول القياسيEDTA،الخطوة الثانية أخذت 25 مل أخرى من العينة وحللت عن طريق معايراتها بمحلول EDTA القياسي بأستخدام دليل الميروكسيد عند $pH = 12$ بإضافة NaoH 2مولارى ولقد تغير لون المحلول من البنفسجي إلى الأحمر وذلك بعد إضافة 21 مل من محلول EDTA القياسي0.05مول/لتر

أحسب تركيز ايون الكالسيوم بوحدة mg/1ml

أحسب تركيز ايون الماغنسيوم بوحدة mg/1ml

الحل:

حساب تركيز أيون الكالسيوم (Ca^{+2})

الخطوة الثانية من التجربة ثمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الكالسيوم فقط

$$\because M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Ca^{+2})}$$

$$\therefore 0.05 \times 21_{(EDTA)} = M_2 \times 25_{(Ca^{+2})}$$

$$\therefore M_{2(Ca^{+2})} = \frac{0.05 \times 21}{25} = 0.042mol/L$$

$$C_{(mg/1ml)} = \frac{0.042 \times 40 \times 1000}{1000} = 1.68\,mg/1ml$$

حساب تركيز ايون الماغنسيوم Mg^{+2}الخطوة الأولى من التجربة تمثل حجم EDTA الذي يكافي الكالسيوم والماغنسيوم الحجم الذي يكافئ الماغنسيوم فقط = الحجم في الخطوة الأولى – الحجم في الخطوة الثانية

$$V_{EDTA} = 30 - 21 = 9ml$$

$$\because\ M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2\left(Mg^{+2}\right)}$$

$$\therefore\ 0.05 \times 9 = M_2 \times 25$$

$$\therefore\ M_2 = \frac{0.05 \times 9}{25} = 0.018\,mol/L$$

$$C_{(mg/1ml)} = \frac{0.018 \times 24 \times 1000}{1000} = 0.432mg/1ml$$

أسئله علي الباب الخامس

س1. عرف الأتي:

1.معايرات تكوين المعقدات
2 . الايون المركزي
3 . المرتبطات أو المتصلات
4 . دليل الايون الفلزي

س2 . تكلم باختصار عن ثابت الاستقرار ثم وضح أهم العوامل المؤثر في ثابت الاستقرار ؟

س3 . اذكر شروط معايرات تكوين المعقدات وماهي المبادئ الأساسية لهذه المعايرة ؟

س4 . صف معايرات تكوين المعقدات مع الشرح ؟

س5 . يعتبر مركب EDTA محلول معايرة شائع الاستعمال في معايرات تكوين المعقدات في تعبير

معظم ايونات الفلزات وضح ذلك .

س6 . وضح نظرية عمل دليل الايروكروم بلاك تي في معايرات المعقدات ولماذا لاستخدام دليل الفينول نفتالين والميثيل البرتقالي في هذه المعايرة؟

س7. تكلم عن طرق معايرات المعقدات مع الشرح.

س8 . تكلم مع الشرح عن نقطة النهاية في تفاعلات تكوين المعقدات ثم اذكر أهم الدلائل المستخدم لتحديد نقطة النهاية ؟

س9 . بمعادلة كيميائية وضح عملية الاتزان لدليل EBT في تقدير عسر الماء؟

س10 . أجريت معايرة لـ25 مل من محلول فلز Ca^{+2}تركيزه 0.2M مع محلول EDTA تركيزه 0.2M إذا علمت أن ثابت الاستقرار المعقد Ca–EDTA يساوى 5×10^{10} من خلال هذه المعايرة وضح شكل منحنى هذه المعايرة عند الإضافات التالية (عند إضافة 0 مل ، 5 ، 10 ،25 ،28 ،30، 35، 40 مل من محلول EDTA)

س11 . عينة من الزنك تحتوى على أكسيد الزنك Zno & كبريتات الزنك $ZnSo_4$ وزنها 6.50 جم أذيبت تم خففت الى حجم 250 مل تمت معايرة حجم مقداره 50 مل من محلول العينة بعد تعديل قيمة pH فوجد أن حجم EDTA القياسي(0.049مول/لتر) الذي يكافئ حجم العينة يساوى 15.44 مل احسب النسبة المئوية للزنك في العينة

س12 . عينة من كبريتات الالومنيوم وزنها 0.373 جرام ذوبت بالماء المقطر ثم أكمل الحجم إلى 500 مل في دورق قياسي ثم حلل 25مل من هذه العينة عن طريق معايرتها مع محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.02M مول/لتر وذلك بإضافة زيادة من المحلول القياسي مقدارها 50 مل الى محلول العينة وبعد نهاية عملية التحليل وجدان 21 مل من محلول كبريتات الماغنسيوم $MgSO_4$ (0.019M) مول/لتر تكافئ الفائض من EDTA (أي الجزء الغير متفاعل من EDTA المضاف للعينة)

1 . احسب التركيز بالميكرومول/1مل للالومنيوم 2 . احسب النسبة المئوية للالومنيوم في العينة

الباب السادس

التحليل الكمي الوزني

التحليل الكمي الوزني Gravmetric Analysis

6. 1. 1. تعريف التحليل الكمي الوزني:

يعتبر التحليل الكمي الوزني أحد وسائل التقدير الكمي لكمية العناصر ؤ المجموعة الذرية للمركبات الموجودة في عينة ما، ويعتمد التحليل الكمي الوزني على فصل أو عزل العناصر أو المجموعة الذرية (الشقوق الحمضية) المراد تقديرها أو أحد مركباته معلومة التركيب من عينة موزونة بدقة ، ويتم ذلك طبيعياً أو كيميائياً وتفضل الطريقة الكيميائية للفصل لأن عادة ما تحتوي العينة على عدة مواد وهذة المواد تعتبر شوائب فبالطرق الكيميائية يمكن التخلص منها وتعتبر طريقة التر سيب من أفضل الطرق المتبعة لفصل أوعزل مكونات العينة حيث يعامل محلول العينة الذي يحوي وزنة معلومة من العينة بكمية زائدة من المحلول المرسب المناسب حتى تمام عملية الترسيب من ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ويرمد وعن طريق حساب% في العينة ، يمكن حساب كمية العنصرأوالمجموعة الذرية أوالمركب في العينة.

6. 1. 2. عيوب التحليل الكمي الوزني

. تلوث الراسب:

يتم تلوث الراسب أثناء عملية التحليل الوزني بسبب ترسيب مواد غريبة مع الراسب المطلوب تحليله ويحدث ذلك عندما يتساوى تقريباً ثابت حاصل ذوبانية رواسب المواد الغريبة مع ثابت حاصل ذوبانية الراسب المطلوب تحليله؛ يحدث التلوث بسبب وجود الشوائب في الرواسب نتيجة للترسيب المشترك والترسيب المشترك يعد مشكلة من المشاكل المعقدة في التحليل الكمي الوزني.

. التبعثر:

أن عملية التبعثر هي عكس عملية التهضم وهي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة للراسب التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح وتحدث هذه العملية في الرواسب الغروية عند غسل الراسب بالماء العادي أو بمحلول الكتروليتي غير مناسب .

. الأمتزاز:

إن ظاهرة الامتزاز هي إحدى المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب ويحدث ذلك في الغالب عند إضافة وفرة من أيونات مشتركة في المحلول خلال وبعدالترسيب
لتحسين ذوبانية الراسب المطلوب تحليلهحيث تتجمع هذه الأيونات على سطح جسيمات أو بلورات الراسب وتتكون عندئد طبقة من الأيونات الممتزة على الراسب وهذه الأيونات لها نفس الشحنة يطلق عليها الطبقة الممتزة الأولية أما الأيونات التي تحمل شحنة مخالفة فتنجذب نحو الأيونات الموجودة في الطبقة الممتزة الأولية وتشكل طبقة أخرى تسمى الطبقة الممتزة الثانوية،وبذلك تسبب هاتين الطبقتين حدوث تلوث في الراسب.

6. 2. 1. ميكانيكة الترسيب:

أن الراسب المستعمل في التحليل الوزني يتكون بعمليتين ، حيث تتكون جسيمات أودقائق صغيرة جداً في العملية الأولى تسمى النوى وتنمو هذه النوى بالعملية الثانية لتكوين جسيمات أكبر ولا يمكن ملاحظة هذه النوى إلا بعد فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب وهي الفترة الواقعة بين إضافة المرسب وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب وتتراوح هذه الفترة أليأجزاء من الثانية ككلوريد الفضة وإلى عدة دقائق ككبريتات الباريوم ،ويعتمد نمو النوى التيتكوين الراسب على ذوبانية الراسب وعلى ظروف الترسيب ، فعندما تكون الذوبانية مناسبة (غير قليلة) يتكون عدد قليل من النوى، ويستهلك بعد ذلك معظم العامل المرسب في نمو هذه النوى بذلك يتشكل الراسب في صورة بلورات نقية وملائمة للترشيح ، أما عندما تكون ذوبانية الراسب قليلة جداً، يتكون عدد كبير من النوى مما يؤدي إلى تكون الراسب بتراكم هذه النوى ، وبذلك يعد الراسب المتكون راسباً بلورياً ناعماً أو راسب غير بلوري

6. 2. 2. شروط الترسيب الكمي:

في الحقيقة ليست هناك ظروف مثالية تناسب جميع عمليات الترسيب ولكن عموماً ينبغي مراعاة بعض الشروط الآتية: ـ ينبغي أن يتم الترسيب من المحاليل المخففة، فهذا يبطئ تكون الراسب كما يعرقل من الترسيب المشترك لأيونات أخرى في المحلول مما يؤدي للحصول على راسب أكثرنقاوة.

. يتم الترسيب من المحاليل الساخنة لأن التسخين يقلل من عملية تشكل الراسب إذ يقلل من درجة فوق التشبع للمحلول مما يؤدي للحصول على بلورات من الراسب أكبر حجماً ويقلل من الميول للغروية.

.يجب مزج المحلول عن طريق الرج الثابت مما يساعد على نمو بلورات الراسب لتصبح مناسبة للترشيح.

. يجب أن يضاف المحلول المرسب يبطئ (قطرة قطرة) مع التقليب المستمر وهذه بدوره يؤدي إلى نموبلورات الراسب ويقلل من رجة فوق التشبع ويقلل من عملية ادمصاص الراسب المتكون لأيونات الراسب.

ـ يبغي إتاحة فرصة كافية للرواسب لكي تتهضم، وتهضم الراسب يعني ترك الراسب في محلوله لفترة من (14 . 24) ساعة تقريباً في درجة حرارة الغرفة أوعلى الأقل (6 ساعات) في حمام مائي، وعملية التهضيم تؤدي إلى تحول البلورات الدقيقة إلى بلورات أكبر مما يساعد في عملية الترشيح ، وكذلك التقليل إلى حد كبيرمن التلوث بالترسيب أوالمشترك ، والتهضم بمعنى آخر هو ابقاء الراسب بتماس مباشر مع المحلول الأصلي فترة من الزمن

. يتم غسل الرواسب بواسطة محاليل ألكتروليتية مخففة مناسبة ، والماء النقي في بعض الحالات يكون غير مرغوب فيه وسيأتي ذكر ذلك في عملية الغسيل.

. للتأكد من أكتمال الترسيب نضيف بضع قطرات من المرسب إلى محلول العينة الذي يحتوي الراسب وعدم حدوث أي تغير في محلول العينة أي (لا يتعكرمحلول العينة) يدل على اكتمال عملية الترسيب

.يراعى أحياناً أن يتم الترسيب عند مدى مناسب من الرقم الهيدورجيني pH

6. 2. 3. خواص الراسب المناسب:

. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة بدرجة كبيرة بحيث تكون كمية المادة التي تذوب منه لا تؤثر على نتائج التحليل

.يجب أن تكون بلورات أو جسيمات الراسب ذات حجم كبير ومناسب حتى نتمكن من ترشيحه

. يجب أن لا يتأثر الراسب بعملية الغسيل وعليه يفضل أن يكون الراسب على هيئة بلورات أو جسيمات مكتملة النمو حتى يسهل غسلها ومساحة سطحها أقل ما يمكن حتى يقل ادمصاصها للشوائب

. يجب أن تكون نسبة الشوائب في الراسب قليلة أو تكون شوائب قابلة للمعالجة البسيطة لتخلص منها

. يجب أن يكون الراسب ذا تركيب كيميائي معروف أو إمكانية تحويله بسهولة إلى مركب معروف تركيبه الكيميائي لأن الراسب هو الأساس في حساب النسبة المئوية للمكونات المواد المراد تقديرها في العينة

.يجب أن يبقى الراسب مستقراً وثابتاًعند درجة حرارة التجفيف .

. حبذأ أن تكون الصورة النهائية للراسب سهلة الوزن ولا تتأثر بالهواء الجوي (لا تمتص بخار الماء و لا تتفاعل مع مكونات الهواء الجوي)

6. 3. 1. بعض العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب:

1 . درجة الحرارة

أن قيمة حاصل الإذابة تختلف باختلاف درجات الحرارة وعليه فإن ذوبانية الرواسب تتأثر باختلاف درجات الحرارة تبعاً لطبيعة الراسب فبعض الرواسب تذوب عند رفع درجة الحرارة الي 100C° مثل كلوريد الرصاص كما يزداد ذوبان راسب كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم عند درجة الحرارة 100C° مقارنة مع ذوبان هذه الرواسب عند درجة حرارة أقل من ذلك.

2 . قيم ألاس الهيدروجيني(pH)

يعتبر ألاس الهيدروجيني من أهم العوامل التي تؤثر في عملية الترسب،حيث يلعب ألاس الهيدروجيني دور كبير في قيم حاصل ألاذابة للرواسب فرواسب هيدروكسيدات الفلزات تحتاج ألي وسط ترسيب لها قيم(pH) عالية حتي يكتمل ترسيب هذه الرواسب

3 . ألايون المشترك

حيث يعرف ألايون المشترك بأنه أحد ألايون التي تدخل في تركيب الراسب ولقد وجد أن قابلية ذوبان الرواسب تقل بزيادة تركيز ألايون المشترك فمثلاً يتناسب ذوبان راسب يودات الباريوم تناسباً عكسياً مع زيادة تركيز يودات البوتاسيوم(ألايون المشترك هو أيون اليودات)

4 . المواد الالكتروليتية

يؤدي وجود المواد الالكتروليتية بتراكيز عالية في وسط الترسيب إلي زيادة ذوبان الرواسب المتكونة فمثلاً، يزداد ذوبان راسب كبريتات الباريوم في وجود نترات البوتاسيوم بتركيز 0.02مولاري.

6. 4. 1. خطوات التحليل الكمي الوزني:

ـ الوزن الدقيق للعينة المطلوب تحليلها مع مراعاة تجفيف العينة بالتسخين في فرن التجفيف عند درجة حرارة 110C° . 120C°وإذا كانت العينة تتأثر،عند هذه الدرجة يتم التجفيف في درجة حرارة الغرفة

. إذابة العينة بعد وزنها بالمذيب المناسب لذوبانها .

. التخلص من المواد التي يمكن أن تؤدي إلى تداخل في التحليل بطريقة فصل مناسبة.

. ضبط الأس الهيدروجيني pH لمحلول العينة حسب طريقة الترسيب .

. إضافة المرسب على العينة.

. الترشيح (فصل الراسب عن المحلول).

. غسل الراسب.

.تجفيف أوحرق الراسب حسب طريقة الترسيب الملائمة من تم وزن الراسب.

. غسل الرواسب:

نظراً لأنه لا يمكن تجنب ادمصاص الشوائب على سطح الراسب تماماً ، ولأن معظم هذه الشوائب تكون

عادة غير متطايرة في درجات الحرارة التي تسخن عندها الرواسب فيما بعد إذاً فإنه من الضروري غسل الرواسب، لإزالة مثل هذه الشوائب ما أمكن كما يعمل سائل الغسيل على التقليل من ذوبانية الرواسب أو يعمل على منع الرواسب من التحول إلى الحالة الغروية غير المرغوب فيها

. الشروط الواجب توافرها في سائل الغسيل

. ألا يتفاعل مع الراسب أو يذيبه أو يساهم جزئياً في تحوله إلى راسب غروي أو تؤثر بقاياه على الراسب عند تسخينه.

. أن يكون له القدرة على إذابة معظم الشوائب الأخرى في المحلول بسهولة.

.أن يكون سهل التطاير عند درجة الحرارة التي يجفف عندها الراسب.

. إذا كان الراسب قابلاً للتميؤ فإنه ينبغي لسائل الغسيل أن يقلل من درجة التميؤ.

وبشكل عام لا ينبغي استعمال الماء النقي كسائل غسل ما لم تكن على ثقة بأنه يذيب جزءً من الراسب أو يسبب في تحول بعض الرواسب إلى الحالة الغروية.

واختيار سائل الغسيل يعتمد على خواص الراسب ويمكن أن نقسم محاليل الغسيل ألي ثلاثة انواع

. محلول يمنع حدوث تكوين راسب غروي ينفد خلال مسامات ورقة الترشيح كمحلول نترات الأمونيوم حيث يستعمل لغسل راسب هيدروكسيد الحديديك.

. محلول يخفض من ذوبانية الراسب مثل الكحولات

. محلول يمنع حدوث التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة.

. عملية الترشيح

تتم عملية الترشيح في التحليل الكمي الوزني لفصل الراسب عن المحلول الأصلي بواسطة أوراق الترشيح أو بأستخدام بواثق الترشيح.

. بعض أنواع أوراق الترشيح

في التحليل الكمي الوزني تستعمل أوراق ترشيح خاصة وهي التي يكون محتواها من الرماد قليل جداً حتى لا يؤثر على وزن الراسب بعد عملية التجفيف أو الترميد أو الحرق ويطلق عليها (أوراق الترشيح عديمة الرماد)

(Ashless filtrers) ومن أشهر هذه الأنواع الأوراق المعروفة باسم (واتمان) (WhatMan) والأخرى المعروفة باسم (شليترونسيول) (Schleicherand Schull) وتختلف مسامية أوراق الترشيح حتى تصلح لمختلف أنواع الرواسب

. أوراق ترشيح دقيقة المسام

ويتم استعمالها للرواسب الدقيقة جداً (مثل السيليكا) وسرعة الترشيح فيها بطيئة إلى حد كبير ولهذا يقل استعمالها في العمل التحليلي اليومي وأوراق (واتمان) من هذا النوع هي التي تحمل الأرقام (42،542) أما شليشر وشيول فرقم(589) الأزرق أو الأحمر

. متوسطة المسام

وتستعمل للرواسب التي حجوم بلوراتها أو جسيماتها متوسطة أو صغيرة مثل (كبريتات الباريوم) وسرعة الترشيح في هذا النوع متوسطة مما يجعلها الأكثر استعمالا لمعظم أنواع الرواسب (عدا الجيلاتينية) وأوراق واتمان من هذا النوع هي التي تحمل الأرقام (40 ، 540) أما شليشر وشيول فرقم(589) الشريط الأبيض . كبيرة المسام

وتستعمل هذه الأوراق للرواسب ذات البلورات الكبيرة الجلاتينية مثل $Fe(OH)_3$ أوالبلورات الكبيرة مثل فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم والسرعة كبيرة نسبيا في هذا النوع، وأوراق (هواتمان) من هذا النوع هى التي لها الأرقام (41 ، 54) أما شليشرشيول فرقم (589) الشريط الأسود

. بواثق الترشيح:

وهي بواثق تستعمل في عملية ترشيح الرواسب وتصنع من الزجاج أو الخزف وهي أسرع من أوراق الترشيح وتجري فيها ترشيح معظم الرواسب البلورية والغروية أما الجلاتينية فلا يفضل ترشيحها عموماً خلال البواثق لأنها تلتصق بدرجة كبيرة بالقاع المسامي للبوثقة

ويجري استخدام البوثقة المعروفة ببوثقة جوش GoochCrucible وهي تحتوي على طبقة من الاسيستوس المنقي ويمكن تحضيرها آنياً ويفضل الآن استعمال بواثق الترشيح التي تحتوي شريحة رقيقة مسامية دائمة أهمها:

. البوثقة الزجاجية Sintered Glass Crucible

تصنع عادة من الزجاج المقاوم للحرارة(Pyrex) ويلحم من داخلها قرص مسامي زجاجي وتختلف في درجة المسامية . ولهذا فمنها الدقيقة (F) والمتوسطة (M) والخشنة (C) وتتحمل درجة حرارة تصل إلى 200 °م ، ولهذا فهي تستعمل للرواسب التي تحتاج تجفيف وليس ترميد أو تحميص

. بوثقة البورسلين:

تصنع من الخزف الصيني غير أنه يوجد داخلها (رقيقة بورسيلينية مسامية) وهي تصنع بشكل واسع وبدرجات مسامية متفاوتة وهي شائعة الاستعمال في درجات الحرارة المرتفعة نسبياً (أي أعلى من $250\,C^{\circ}$) مع مراعاة التسخين التدريجي، ويتم تنظيف البواثق عادة بمحلول منظف معين (حمض البنزويك) ولا ينبغي تنظيفها بالقلويات المركزة لأنها تتأثر بالقلوي

وعندما يتم تحضير الوسط المرشح المناسب (ورقة ترشيح أو البوثقة) فإننا نباشرعملية سكب السائل الرائق الموجود فرق الراسب خلال المرشح بحيث يجري ملاصقاً لساق زجاجية ملامسة بحافة الكأس، ويتم غسل الكأس بواسطة سائل الغسيل المناسب (20 ـ 50مل) حتى يتم نقل الراسب بالكامل دون أن يتبقى أي شي في الكأس ويتم تكرار عملية غسل الكأس عدة مرات حتى يصبح الراسب كله على المرشح وبعد أن يصبح كل الراسب علي المرشح يتم غسله بواسطة سائل الغسيل على دفعات صغيرة حيث تتوزع المواد الغير مرغوب فيها المتبقية في الراسب في أرجاء سائل الغسيل المضاف وتنفصل معه.

لايتم إضافة دفعة من سائل الغسيل أخرى إلا بعد أن تترشح دفعة السائل المضافة بالكامل،للحصول علي عملية غسيل ناجحة.

. عملية تسخين الراسب(تجفيف وترميد أوتحميص)

بعد عملية ترشيح الراسب وغسله ينبغي أن يسخن ويبرد ويوزن، ويتم التسخين لعدة أغراض منها:

.إزالة الماء من الراسب

. إتاحة الفرصة لتطايرمحلول الغسيل و أي شوائب أخرى قابلة للتطاير

. في بعض الحالات فإن التسخين يؤدي إلى تحويل الراسب إلى مركب آخر أكثر ثباتاً وملائمة لعملية الوزن فمثلاً راسب أكسالات الكالسيوم CaC_2O_4 يمكن تحويله إما إلى كربونات كالسيوم أو أكسيد كالسيوم حتى يتم وزنه.

وبشكل عام ليس هناك حد حراري دقيق وفاصل بين التجفيف والتحميص ولكننا نصطلح على القول (تجفيف) عند التسخين لدرجات أقل من 250 °م مثل تجفيف كلوريد الفضة AgCl عند130 °م أو تحميص أو ترميد عند التسخين إلى أعلى من 250 °م مثل تحميص راسب(فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم) ($Mg(NH_4)\ PO_4\ 6H_2O$)عند حوالي 900 °م فيتحلل معطياً بيروفوسفات الماغنسيوم ($Mg_2P_2O_7$) .

وعملية التحميص أو الترميد تجري على الرواسب التي ترشح من خلال ورقة الترشيح وتتم عملية الترميد باستخدام بواتق من البلوروسلين ، ويجري تحميصها أولاً إلى وزن ثابت عند نفس درجة الحرارة التي يحمص عندها الراسب ، في هذا الوقت تكون ورقة الترشيح المحتوية على الراسب موضوعة في المجفف ثم نقوم بعد ذلك بنقل ورقة الترشيح من المجفف إلى البوتقة بعد وزنها ، ويتم نقل الورقة من طرفها السميك ذو الثلاث طبقات مع الحذر الشديد خشية تمزقها ونقوم بطيها بحيث تحتوي الراسب تماماً وتوضع في البوتقة ، عند وضعها في البوتقة يتم نقلها إلى الفرن وتبدأ عملية الترميد برفع الحرارة تدريجياً وعند تمام طرد الرطوبة بزيادة الحرارة تدريجياً تبدأ عملية تفحم الورقة ، مع مراعاة ألا تلتهب الورقة، لذلك يجب عند وضع البوتقة وبها ورقة الترشيح التي تحتوي الراسب لا يسمح بفتح الفرن أبداً لأي سبب حتى تتأكد من احتر اق كل الكربون ويستدل على ذلك بتوقف تصاعد الأبخرة من الفرن وبذلك يتم التفحم .

6. 5. 1. العمليات الحسابات في التحليل الكمي الوزني:

توجد بعض الرواسب التي يمكن وزنها بالدقة المطلوبة مثلاً كلوريد الفضة AgCl واستكمال الحسابات غير أن هذا ليس بالضروري فكثير ما تكون الصيغة الوزنية مخالفة لصيغة الترسيب ، فمثلاً الماغنسيوم يتم ترسيبه على هيئة فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم ($Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$)غير أن الصيغة الوزنية بعد التحميص تكون هي بيروفوسفات الماغنسيوم ($Mg_2P_2O_7$)

ويلزمنا لتبسيط الحسابات إيجاد وزن العنصر (أوالأيون أوالشق) المطلوب تقديره في الصيغة الوزنية النهائية . وهذا الوزن يساوي النسبة بين الوزن الذري للعنصرأوالوزن الجزئي للشق أو الأيون والوزن الجزئي المصبغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)مع مراعاة عدد ذرات العنصر أو الشق أو الأيون المراد تقديره في البسط والمقام وتعرف هذه النسبة بالعامل الوزني أو العامل الكيميائي،والجدول (1- 6. 5) يوضح حساب العامل الوزني لبعض العناصروالمركبات الكيميائية

العامل الوزني = $\frac{\text{الوزن الجزئي (أو الذري) للمادة المطلوب تقديرها}}{\text{الوزن الجزئي للمادة المترسبة}}$

وزن العنصرأوالشق أوالأيون= وزن الراسب × العامل الوزني

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن العنصر او الشق او الايون}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

الجدول (1. 6. 5) يوضح كيفية حساب العامل الوزني لبعض المواد الكيميائية

المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)	الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)	العامل الوزني	المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)	الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)	العامل الوزني
كلوريد Cl^{-1}	$AgCl$	$= \frac{Cl}{AgCl}$	البوتاسيوم K	KCl_4	$= \frac{K}{KCl_4}$
الكبريتات SO_4^{-2}	$BaSO_4$	$= \frac{SO_4}{BaSO_4}$	فوسفات البوتاسيوم K_3PO_4	K_2PtCl_6	$= \frac{2 \times K_3PO_4}{3K_2PtCl_6}$
الحديد Fe	Fe_2O_3	$= \frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3}$	اليود (I)	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{2I}{Hg_3(IO_6)_2}$
الفوسفور P^{+3}	$Mg_2P_2O_7$	$= \frac{2 \times P}{Mg_2P_2O_7}$	أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4	Fe_2O_3	$= \frac{2 \times Fe_3O_4}{3 \times Fe_2O_3}$

. أمثلة محلولة:

مثال(1) أحسب عدد جرامات الكلوريد الموجود في 0.204 جم من راسب كلوريد الفضة (AgCl)

الحل:

عدد الجرامات (وزن الكلوريد) = العامل الوزني × وزن الراسب.

العامل الوزني للكلوريد $(Cl^-) = \frac{Cl^-}{AgCl} = \frac{35.5}{143.34} = 0.2476$ جم

∴ عدد الجرامات = $0.2476 \times 0.204 = 0.0505$جم

مثال.2.عينة من الفحم وزنها (2جم) تمت معالجتها كيميائياً بعوامل الترسيب المناسبة فتكون راسب من كبريتات الباريوم وزنه 0.084 جم أحسب النسبة المئوية للكبريت (S) في هذه العينة ؟

الحل :

العامل الوزني للكبريت $= \frac{S}{BaSO_4} = \frac{32}{233.426} = 0.1370$ جم

وزن الكبريت (S) = المعامل الوزني× وزن الراسب

∴ وزن الكبريت (S)= $0.1370 \times 0.084 = 0.0115$ جم

$$\% = \frac{Wt_{(S)}}{Wt_{(Sample)}} \times 100$$

$$\therefore \% = \frac{0.0115}{2} \times 100 = 0.575\,\%$$

مثال(3) أحسب النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الطبيعية التي تحوي على (Fe_3O_4) إذا علمت أن وزن العينة من هذا الخام تزن (0.2824جم) وعند معاملتها بطريقة الترسيب تعطي راسباً على هيئة Fe_2O_3 وزنه(0.0917جم) وكذلك أحسب النسبة المئوية لـ (Fe_3O_4) في عينة الخام

الحل :

أولاً. بالنسبة إلى Fe

العامل الوزني $= \frac{2\times Fe}{Fe_2O_3} = \frac{2\times(55.8)}{159.6} = 0.6988$جم

وزن (Fe) = $0.6988 \times 0.0917 = 0.0640$ جم

$$\therefore \%(Fe) = \frac{0.0640}{0.2824} \times 100 = 22.66\,\%$$

ثانياً . بالنسبة إلى (Fe_3O_4)

العامل الوزني $= \frac{2(Fe_3O_4)}{3Fe_2O_3} = \frac{2(231.4)}{3(159.6)} = 0.9665$جم

∴ وزن (Fe_3O_4) = $0.9665 \times 0.0917 = 0.0886$ جم

$$\therefore \%(Fe_3O_4) = \frac{0.0886}{0.2824} \times 100 = 31.37\%$$

مثال(4) سبيكة من الألومنيوم وزنها 0.3288 جرام تمت معالجتها كيميائياً بالعوامل الترسيب اللأزمة وحصلنا منها على راسب من أكسيد الألومنيوم وزنه 0.1124جرام أحسب النسبة المئوية للأمونيوم في هذه السبيكة ؟

الحل:

العامل الوزني (Al) $= \frac{2\times(Al)}{Al_2O_3} = \frac{2\times(27)}{102} = 0.5294$جم

∴ وزن الألومنيوم (Al) = $0.5294 \times 0.1124 = 0.0595$جم

$$\therefore \%(Al) = \frac{0.0595}{0.3288} \times 100 = 18.096\,\%$$

مثال(5)

عينة غير نقية من الفوسفات (PO_4^{-3}) يزن (0.2711 جم) ورسبت الفوسفات على هيئة $(NH_4)_3.PO_4.12MoO_3$ فكان وزن الراسب(1.1682جم) أحسب النسبة المئوية للفوسفور(P) و خامس أكسيد الفوسفور(P_2O_5) في العينة ؟

الحل:

أولاً. يتم حساب العامل الوزني لكلا من (P و P_2O_5)

$$\text{العامل الوزني لـ } (P) = \frac{P}{(NH_4)_3.PO_4.12MoO_3} = \frac{30.97}{1876.25} = 0.0165\text{جم}$$

$$\text{العامل الوزني لـ} (P_2\ O_5) = \frac{P_2O_5}{2(NH_4)_3.PO_4.12MoO_3} = \frac{141.94}{1876.25} = 0.0378\text{جم}$$

$\therefore$ وزن أيون (P) الفوسفور$= 0.0165 \times 1.168 = 0.019272$ جم

$$\therefore \%(P) = \frac{0.01927}{0.2711} \times 100 = 7.1088\,\%$$

$\therefore$ وزن خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5) $= 0.0378 \times 1.168 = 0.04415$جم

$$\therefore \%(P_2O_5) = \frac{0.04415}{0.2711} \times 100 = 16.285\%$$

6. 6. 1. تطبيقات على التحليل الكمي الوزني:

أن تقنية التحليل الكمي الوزني هي من أكثر التقنيات اتساعاً في تطبيقات الكيمياء التحليلية ، فلقد تم تطوير طرق التقدير لجميع الأيونات السالبة والموجبة اللاعضوية والجسيمات المتعادلة مثل الماء وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون واليود وكذلك يمكن تقدير الكثير من المواد العضوية مثل سكر اللاكتوز في منتجات الحليب. يمكن تصنيف طرق التحليل الكمي الوزني على أساس أنواع العوامل المرسبة على النحو التالي:

أ . عوامل الترسيب اللاعضوية:

إن هذه العوامل تؤدي إلى تكوين أملاح ضعيفة الذوبان أو أكاسيد مائية بحيث إن الراسب المتكون يمكن وزنه أما على هيئة ملح مثل AgCL أوعلى هيئة أكسيد مثل Fe_2O_3 والجدول (2 . 6. 6) يوضح بعض عوامل الترسيب اللاعضوية ، وفي الجدول (3 . 6. 6) سوف نوضح معظم المرسبات الغيرعضوية لمعظم العناصر والراسب المتكون والصيغة الوزنية ومحلول الغسيل ودرجة لحرارة اللازمة لتجفيف أو ترميد الراسب

الجدول(2. 6.6) عوامل الترسب اللاعضوية

الأيون المطلوب تقديره	العامل المرسب	الصيغة الكيميائية الوزنية للراسب
$Fe^{+}{}_{2}$	الأمونيا	Fe_2O_3
$Hg^{+}{}_{2}$	كبريتيد الأمونيوم	HgS
$Ba^{+}{}_{2}$	حمض الكبريتات	$BaSO_4$
Cl^{-1}	نترات الفضة	$AgCl$
SO_4^{--}	كلو ريد الباريوم	$BaSO_4$
PO_4^{---}	كلوريد الماغنسيوم	$Mg_2P_2O_7$

الجدول (3. 6. 6) المرسبات الغيرعضوية لمعظم العناصروالراسب المتكون ودرجة الحرارة اللازمة لتجفيفه والصيغة الوزنية

العنصر أو الأيون	المرسب	الراسب المتكون	محلول الغسيل	درجة حرارة اللازمة للتجفيف	الصورة الوزنية للراسب
Ag	HCl	$AgCl$	HNO_3مخفف	$150c^{\circ}-130c^{\circ}$	$AgCl$
Al	NH_3	$Al(OH)_3$	NH_4CL	$1200c^{\circ}$	Al_2O_3
Ba	H_2SO_4	$BaSO_4$	H_2O مقطر	$800c^{\circ}$	$BaSO_4$
Bi	KCl	$BiOCl$	H_2O مقطر	$110c^{\circ}-100c^{\circ}$	–
Br, Cl, I	$AgNO_3$	AgBr, AgCl, AgI	HNO_3مخفف	$110c^{\circ}$	AgBr, AgCl, AgI
Ca	$(NH_4)_2 C_2O_4$	$CaC_2O_4\ H_2O$	H_2O مقطر	$950c^{\circ}$	CaO
Cs	$H_2Pt\ Cl_6$	$CsptCl_6$	C_2H_5OH	$100c^{\circ}$	$CsptCl_6$
F	$Pb(NO_3)_2-HCL$	PbCLF	HNO_3مخفف	$130c^{\circ}$	PbClF
Fe	NH_3	$Fe(OH)_3$	HNO_3مخفف	$1000c^{\circ}$	Fe_2O_3
Hg	H_2S	Hg S	H_2O مخفف	أقل من $100c^{\circ}$	HgS
K	H_2PtCl_6	K_2PtCl_6	C_2H_5OH	أقل من $270c^{\circ}$	K_2PtCl_6
K	$HClO_4$	$KClO_4$	خلات الايثيل	أقل من $650c^{\circ}$	$KCLO_4$
Mg	NH_4HpO_4	$MgNH_4PO_4\ 6H_2O$	NH_4NO_3	$1050c^{\circ}$	$Mg_2P_2O_7$

Na	$NaZn[UO_2(C_2H_3O_2)_2]_3$	$NaZn[UO_2(C_2H_3O_2)_2]_3$	C_2H_5OH	$120c^{\circ}$	$NaZn[UO_2(C_2H_3O_2)_2]_3$
P	$MgSO_4^{-}(NH_4)_2SO_4$	$Mg\ NH_4\ PO_4$	NH_4NO_3	$1050c^{\circ}$	MgP_2O_7
S	$BaCL_2$	$BaSO_4$	H_2O مقطر	$800c^{\circ}$	$BaSO_4$
Sn	HNO_3	$H_2O \times Sn\ O_2$	H_2O مقطر	$1100c^{\circ}$	SnO_2
Pb	H_2SO_4	$PbSO_4$	H_2O مقطر	$600c^{\circ}$	$PbSO_4$
Rb	H_2ptCL_6	Rb_2ptCL_6	ALCohol	$100c^{\circ}$	Rb_2ptCL_6
العناصر الانتقالية	$(NH_4)_2HPO_4$	$MH\ PO_4$	$NH_4\ NO_3$	$1000c^{\circ}$	$M_2P_2O_7$
Zr−Hf Th−Sc	$H_2C_2O_4$	$M(C_2O_4)$..أو..$M_2(C_2O_4)_3$	H_2O مقطر	$1000c^{\circ}$	$MO_2ORM_2O_3$

1. دونالد.ج.بيترزيك وكلايد و فرانك

ب . عوامل الاختزال:

هذه العوامل لها القدرة على تحول المادة المراد تقديرها إلى شكلها العنصري حيث توزن على هذه الهيئة والجدول(4 . 6. 6) يوضح بعض الأمثلة لذلك:

جدول (4. 6. 6) بعض عوامل الاختزال

المادة المراد تقديرهـا	عوامــل الاختزال
Se ، Au	SO_2
Te	$SO_2 + H_2NOH$
Au	$H_2C_2O_4$
Re ، Ir	H_2
Pt	HCOOH
Rh	$Ti\ Cl_2$
Hg	$Sn\ Cl_2$
Co & Ni & Zn & Ag &Sn & Sb & &Cd & Re & Bi In	اختزال الالكتروني

ج . عوامل الترسيب العضوية:

وجد أن الكثير من المركبات العضوية (مركبات تحتوي على كربون) مفيدة في ترسيب الأيونات اللاعضوية

وأن الكواشف الترسيبية العضوية هي نوعُ من مركبات معقدة محدودة الذوبان في الماء .
حيث تشكل هذه العوامل أو الكواشف مع الأيونات اللاعضوية مركبات غير أيونية تكون ذائبة في المذيبات العضوية، لذلك يمكن استعمالها لفصل الأيونات الفلزية عن بعضها بواسطة طرق الاستخلاص بالمذيب .
وتعد هذه العوامل عوامل لتكوين معقدات ومن هذة العوامل العضوية:
1 . ثنائي مثيل جلايوكسيم يعمل على ترسيب النيكل

$$CH_3 - C = N - OH$$
$$CH_3 - C = N - OH$$

2 . هيدروكسي كوينولين، يستخدم لترسيب الماغنسيوم

OH

3 . نتروزو 2 – نفثول، يستخدم لترسيب الكوبلت

N=C
OH

4 . حمض الانترلنيك، ويستخدم لترسيب النحاس

NH_3
COOH

د . عوامل تكوين الأملاح:
وهي عوامل كيميائية يمكنها تكوين رواسب بلورية أيونية قليلة الذوبان في الماء بحيث تكون رابطة ايونية بين عامل الترسيب والمجموعة المترسبة مثل
1 . (بورون رباعي فنيل الصوديوم) الذى يستخدم لترسيب البوتاسيوم الأمونيوم.
2 . (بنزوين)الذى يستخدم لترسيب الكبريتات على هيئة $C_{12}H_{12}N_2H_2SO_4$
3 . (حوامض أرسونية معوضة) حيث R تمثل فنيل أو بروبيل
وتكون هذه العوامل رواسب شبيهة الأملاح مع بعض أيونات الفلزات مثل (Th^{+4}،Ti^{+4} ، Zr^{+4}،Sn^{+4})

H
R
HC
As=O

.مزايا طرق الترسيب بأستخدام عوامل الترسيب العضوية:

1 ـ تكون المرسبات العضوية انتقالية أو يمكن جعلها انتقالية عن طريق حجب المحلول أو تثبيت pH المحلول

2 . تجفيف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة أقل بقليل من 100^{0}م وهناك بعض السواد .

3 ـ تكون الرواسب في الغالب غير أيونية في طبيعتها ولا تمتص الشوائب بشدة والترسيب المشترك نتيجة الادمصاص قليلاً ما يسبب أخطاء وذلك لإمكانية غسل وتنظيف الرواسب بسهولة .

4 . تعطي الكميات القليلة من الأيونات المترسبة كميات كبيرة من الراسب ، ويؤدي هذا إلى تقليل الأخطاء النسبية التي يمكن أن تحدث خلال الوزن والتجفيف ونقل الراسب .

5 . تذوب الرواسب المحضرة باستخدام المرسبات العضوية في المذيبات العضوية.

. عيوب العوامل الترسيب العضوية:

1 . تكون الرواسب لزجة دائماً لذلك تلتصق بشدة على جدران الأوعية الزجاجية وبذلك يصبح من الصعوبة نقلها من وعاء إلى آخر

2 . نسبة الشوائب في عوامل الترسيب العضوية عالية بعض الشئ ، ولا يمكن تحضير معظم هذه العوامل مثالياً ، كما تكون تنقيتها غير كاملة ، مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية في بعض الأحيان .

3 ـ أن عوامل الترسيب العضوية نادراً ما تكون ذائبة في الماء وغالباً ما تكون قليلة الذوبان في محلول الترسيب

4 . أن الزيادة القليلة من الكاشف يمكن أن تسبب تلوث الراسب

6. 7. 1. تطبيقات عملية علي التحليل الكمي الوزني:

تجربة(1)

تقدير الكلوريد على هيئة كلوريد فضة:

يتم إذابة وزنة معلومة من العينة التى تحتوى أيونات الكلوريد في الماء ثم يضاف إلى محلول العينة المحمضة بحمض HNO_3 المخفف زيادة من محلول نترات الفضة (العامل المرسب) ، فيتكون راسب من كلوريد الفضة كما هوموضح في معادلة التفاعل التالية

$$Ag^{+1} + Cl^{-1} \longrightarrow \underset{\text{راسب}}{AgCl \downarrow}$$

. الهدف من التجربة:

تعين كمية أيون الكلوريد في محلول عينة ما وذلك عن طريق حساب النسبة المئوية لأيو ن الكلوريد بأستخدام محلول قياسي من نترات الفضة كمرسب

ويستحسن قبل إجراء التجربة العملية مراعاة الآتي:

1ـ ينبغي تحميض محلول العينة فيحمض نيتريك مخفف فهو يعمل على منع ترسيب بعض أملاح الفضة الأخرى غير المرغوب فيها ككاربونات الفضة $AgCO_3$ وفوسفات الفضة Ag_3PO_4 وهي أملاح تترسب بدرجة كبيرة في الوسط المتعادل ، كما يعمل الحمض علي تقليل ذوبانية راسب كلوريد الفضة ،وكذلك يعمل

الحمض على الحصول علي راسب من كلوريد الفضة AgCl ذو صفات مناسبة يمكن ترشيحه بسهولة.

2. يترسب كلوريد الفضة في البداية في حالة غروية ولذا فإن التسخين و التقليب أو التحريك يساعدان على تخثر الراسب والحصول على جسيمات أكبر حجماً وهي المناسبة لعملية الترشيح .

3. لايستعمل الماء النقي في عملية الغسيل بالنسبة لكلوريد الفضة حيث أنه يعمل على تحويل الراسب إلى راسب غروي ويمر جزء منه من خلال المرشح لذلك يفضل استعمال حمض النيتريك HNO_3 المخفف (1:1) لغسيل الراسب إذ بالإضافة إلى تقليل ذوبانية راسب AgCL فإن الحمض المخفف يحل محل نترات الفضة المدمصة على سطح الراسب وعند تجفيف الراسب يتطاير حمض النيتريك ويتبقي راسب كلوريد الفضة النقي.

$$AgCl : Ag^{+} : NO_3^{-} + HNO_3 \longrightarrow AgCl : HNO_3$$

$$AgCl : HNO_3 \xrightarrow{100c^{\circ}} AgCl \downarrow + HNO_3 \uparrow$$

(راسب نقي)   (يتطاير)

4. يفضل استعمال البوثقة الزجاجية في الترشيح استعمل ذات المسام المتوسطة (M) أو الدقيقة (F) وإذا كانت البواثق الزجاجية لذيك مرقمة فتستعمل بوثقة الترشيح رقم (3) ، وليس هناك ما يدعو لاستخدام بوثقة البورسلين أو أوراق الترشيح فالحرارة اللاز مة لتجفيف لن تتعدى 150^0م، كما أنه لا يجوز تحميص AgCl في ورقة الترشيح إذ يتم اختزال أيونات الفضة بسهولة إلى فضة.

5. من المعروف أن كلوريد الفضة حساس للضوء حيث يتحلل إلى فضة وكلوريد حسب التفاعل الآتي

$$2AgCl \xrightarrow{Light} 2Ag + Cl_2$$

ويزداد معدل التحلل بالتعرض إلى ضوء الشمس المباشر، لذا ير اعى أن تتم عملية الترسيب في ضوء خافت ما أمكن . وكذلك عند ترك الراسب يتهضم لفترة زمنية فيجب وضعه في مكان مظلم.

. ألادوات والمواد المطلوبة للتجربة:

عينة من ملح كلوريد الصوديوم غير نقية أو كلوريد البوتاسيوم غير النقي.

. حمض HNO_3 مخفف(1:1)

.محلول نترات الفضة 0.1N

حمض HNO_3 تركيزه 0.015N (محلول غسيل)

. خطوات التجربة:

.يتم تجفيف العينة عند درجة الحرارة $120c^{\circ} - 110c^{\circ}$ في فرن التجفيف لمدة تتراوح من 1 2 ساعة.

. بعد تجفيف العينة زن بدقة وزنة من الملح الجاف على أن يكون الوزن من (0.2 . 0.3 جم) ، أوما يحتوي على0.1 جمن ملح كلور يد الصوديوم أو البوتاسيوم ، في قارب وزن نظيف أو قنينة وزن نظيفة.

ـ أنقل الملح الموزون إلى كأس سعة 150 مل،مزود بقضيب زجاجي ثم أضف إليه حوالي 150مل ماء خالي من الأيونات و ذوب الملح بالتحريك تم أضف إلى الكأس حوالي1مل حمض HNO_3 المخفف (1:1)، على أن تتم هذه العملية في ضوء خافت أو مكان مظلم.

.يتم حساب حجم المرسب من نترات الفضة اللازم إضافته للعينة لترسيب كل أيونات الكلوريد في العينة ويتم حساب هذا لحجم حسب وزن العينة كالآتي:

نفرض إن وزن العينة (0.2جم)

فإن عدد مللي مكافئات العينة (NaCl) = عدد مللي مكافئات المرسب$AgNO_3$

عدد مكافئات (NaCl) = $\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}}$

عدد مللي مكافئات $AgNO_3$= الحجم بالمل×العيارية

$$\therefore \frac{Wt_{sample(Cl^{-1})}}{Eq.Wt_{sample(Cl^{-1})}} = N \times V_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore \frac{0.2}{\left(\frac{58.5}{1000}\right)} = 0.1 \times V_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore Vml = 0.1 \times \frac{0.1}{0.0585} = 34.18ml$$

. يتم إضافة هذا الحجم من نترات الفضة ببطئ من التحريك المستمر لمحلول العينة البارد ، تم بعد ذلك يتم إضافة زيادة من حجم المرسب تتراوح ما بين 5 .10مل تقريباً للتأكد من عملية إتمام الترسيب .

.سخن الكأس بسرعة إلى قرب درجة الغليان مع استمرار التحريك لكي يتجمع الراسب في قاع الكأس ويبدو السائل فوق الراسب رائقاً.

. ابعد الكأس عن الحرارة و اترك الراسب يستقر، تم تأكد من تمام الترسيب وذلك بإضافة قطرات من محلول $AgNO_3$ فإذا ظهر تعكير (سحابة من الراسب في محلول الرائق) يتم إضافة 5% أخرى من المرسب $AgNO_3$ من التحريك تم ذع الراسب يستقر، تم أجري اختبار نهاية الترسيب مرة أخرى حتى تتأكد من تمام الترسيب.

.غطِ الكأس بزجاجة ساعة وضعه في مكان مظلم حتى يبرد ويحدث تهضم ونمو للراسب لمدة ساعة على الأقل أو ساعتين.

. خلال هذه الفترة حضر بوثقة الترشيح الزجاجية بتنظيفها وتجفيفها في الفرن عند درجة حرارة 130^0م ثم تبرد في مجفف، ثم توزن تم نكرر التسخين والتبريد والوزن حتى نحصل على وزنة ثابت للبوثقة.

ـ تتم عملية الترشيح ويتجمع الراسب المتكون من AgCl في بوثقة الترشيح ويتم نقل بقايا الراسب بغسل الكأس بمحلول الغسيل (حمض $0.015N\ HNO_3$) عدة مرات حتى يتم نقل الراسب بالكامل.

ـ يتم غسل الراسب من 2 ـ 3 مرات بواسطة حمض النيتريك المخفف (0.015N) هو في بوثقة الترشيح وذلك بإضافة دفعات صغيرة من الحمض حتى تزال كل آثار المرسب من $AgNO_3$.

ويتم التأكد من ذلك بجمع 5مل من راشح الغسيل في أنبوبة اختبار وفحصة بإضافة قطرتين من حمض 0.1HClعياري ، فإن لم يظهر راسب محسوس (يعني ظهور تعكير في الراشح) يكتفي بالغسيل .

. انقل البوثقة إلى فرن التجفيف وجفف عند درجة حرارة من $130\,C^{o}$. $150\,C^{o}$ لمدة ساعة واحدة

ثم برد في مجفف ثم زن البوثقة بدقة وسجل الوزن ، ثم أعد التسخين والتبريد في المجفف ، اعد

عملية الوزن بدقة حتى ثبات الوزن

. الحسابات:

العامل الوزني للكلوريد $\frac{Cl^{-1}}{AgCl} = \frac{35.5}{143.337} = = 0.2476$جم

وزن أيون الكلوريد = وزن راسب AgCl × العامل الوزني .

وزن الراسب = وزن البوثقة بها الراسب سالب وزن البوثقة فارغة

بما أن وزن أيون (Cl^{-1}) = وزن الراسب×0.2476

بذلك يمكن حساب النسبة المئوية للكلوريد (Cl^{-1})

$$\% = \frac{Wt_{(Cl^{-1})}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

$$\% = \frac{Wt_{(Cl^{-1})}}{0.2} \times 100$$

تجربة (2)

تقدير الكبريتات (SO_4^{-2}) على هيئة كبريتات باريوم $BaSO_4$ تعتمد طريقة التقديرعلى الإضافة البطيئة لمحلول كلوريد الباريوم المخفف (العامل المرسب) إلى محلول الكبريتات الساخن (محلول العينة) والمحمض بحامض الهيدروكلوريك المخفف 0.05N ، ويتم تحميض محلول العينة للأسباب الآتية:

1ـ لمنع ترسيب أملاح الباريوم الأخرى كالكرومات والكرونات والفوسفات لأنها أملاح تترسب في الوسط المتعادل بدرجة كبيرة

2. الوسط الحمضي يساهم في الحصول على دقائق كبيرة من الراسب مناسبة لعملية الترشيح

3. الوسط الحمضي يساهم في الحصول على دقائق من الراسب أكثر نقاوة

. الهدف من التجربة:

تعين النسبة المئوية لأيون الكبريتات في محلول عينة تحتوي علي الكبريتات ،حيث تستعمل هذه التجربة في تعين تركيز أيون الكبريتات في التربة والمياه

. ملاحظات يجب الإلمام بها قبل إجراء التجربة

. يراعى أن يكون محلول العينة ساخن أي تجرى عملية الترسيب قريباً مندرجة الغليان لمحلول العينة . لأن التسخين بدوره يقلل من درجة فوق التشبع النسبية وبالتالي يساعد في الحصول على الراسب الأفضل للترشيح

ـ يجب ترك الراسب لكي يتهضم لفترة لأن كبريتات الباريوم تترسب بشكل جسيمات صغيرة،وفترة التهضم تعمل على تحول هذه الجسيمات إلى بلورات كبيرة ومناسبة للترشيح

. يستخدم الماء المقطر الدافئ في عملية غسيل الراسب

. لا ينبغي تحميص كبرتيات الباريوم إلى درجات حرارة مرتفعة جداً إذ أنها تحلل عند($1400\ \overset{o}{C}$)

$$BaSO_4 \xrightarrow{1400c^\circ} BaO + SO_3$$

لذلكريؤ عى أن يكون التحميص النهائي عند ($600\,\mathring{C}$ - $800\,\mathring{C}$)

.يسهل اختزال $BaSO_4$كبريتات الباريوم بواسطة كربون ورقة الترشيح في درجة حرارة أعلى من($600\,\mathring{C}$)

$$BaSO_4 + 4C \xrightarrow{<600c^\circ} BaO + SO_3$$

لذا تستخدم بواثق البورسلين في الترشيح أوأوراق في ترشيح عديمة الرماد (Ashless) مع مراعاة التسخين التدريجي ودون السماح لورقة الترشيح بالاشتعال،إذ يجب أن تتفحم وتحترق دون التهاب

ويمكن إجراء عملية التفكيك لكبرتيد الباريوم المتكون الغير مرغوب فيه وذلك بتبريد الراسب بعد الحرق ثم إضافة بضع قطرات من حمض الكبرتيات المخفف (10:1) ثم إعادة التسخين بلطف حتى يتم طرد الحمض الزائد في التفاعل على هيئة أبخرة

$$BaS + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2S$$

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. ملح كبريتات البوتاسيوم أو الصوديوم

. حمض الهيدروكلوريك المركز

. محلول كلوريد الباريوم (العامل المرسب) (10%)

. حمض كبريتيك مخفف (10:1)

.محلول نترات الفضة المخفف

. خطوات التجربة:

ـ يتم تجفيف العينة المحتويةعلى الكبريتات لمدة ساعة عند$110\,\mathring{C}$ ثم زن بدقة حوالي0.3جم من العينة (كبريتات بوتاسيوم أو كبريتات صوديوم) في كأس سعة400مل مزود بقضيب زجاجي وزجاجة ساعة

. يتم إضافة 1مل من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم تخفف محتويات الكأس بحوالي 200مل ماء مقطر . ثم تسخن محتويات الكأس حتى قرب درجة الغليان.

. يتم حساب الحجم اللازم لإتمام عملية الترسيب من العامل المرسب كلوريد الباريوم 10%

إذا افترضنا أن العينة هي Na_2SO_4 النقية

تركيز العامل المرسب كلوريد الباريوم 0.2M أو(10%)

إذاً عدد مللي مولات Na_2SO_4 = عدد مللي مولات كلوريد الباريوم

$$\therefore\ M \times V_{(BaCl_2)} = \frac{Wt_{(NaSO_4)}}{Mol.Wt_{(NaSO_4)}}$$

$$\therefore\ 0.2 \times V_{(BaCl)} = \frac{0.3}{\left(\frac{142.048}{1000}\right)}$$

$$\therefore\ Vml = \frac{0.3}{0.2 \times 0.142048} = 10.55ml$$

ـ يتم إضافة الحجم المحسوب من المرسب (كلوريد الباريوم) إلى محلول العينة الساخن ببطئ مع التقليب المستمر ،وتضاف زيادة من المرسب حوالي10% بالإضافة للحجم السابق وذلك لضمان ترسيب كل أيونات الكبريتات في العينة

.يتم تغطية الكأس بزجاجة ساعة ثم نسخن بهدوء ولمدة نصف ساعة وثم يترك الراسب جانباً يستقر،ثم يتم فحص السائل الرائق لمعرفة اكتمال الترسيب ويتم ذلك بإضافة بضع قطرات من محلول كلوريد الباريوم فإذا تكون راسب أو ظهر تعكير في المحلول ، يتم إضافة زيادة من كلوريد الباريوم ببطء إلى محلول الراسب وهذه الزيادة حوالي (5مل من $BaCl_2$) ، دع الراسب يستقر كالسابق ثم افحص مرة ثانية وأعد هذه العملية حتى يتم التأكد من اكتمال الترسيب.

.بعد التأكد من اكتمال الترسيب يترك الراسب لينهضم لمدة يوم كامل وذلك من أجل الحصول على راسب دقائقه كبيرة الحجم وسهلة الترشيح.

ـ يتم ترشيح الراسب خلال ورقة الترشيح عديمة الرماد من نوع هوتمان رقم (4 أو40) حيث يتم سكب المحلول الرائق أولاً خلال ورقة الترشيح ،ويتم فحص الراشح بإضافة قطرات من $BaCl_2$، للتأكد مرة أخرى من اكتمال عملية الترسيب اغسل الراسب في الكأس بالماء المقطر الدافئ مع التقلب ثلاثة مرات ثم يتم نقل الراسب إلى ورقة الترشيح ،ويتم استعمال القضيب الزجاجي لإزاحة كل الراسب من الكأس والبقايا الملتصقة بجدار الكأس

ـ قم بغسل الراسب وهو على ورقة الترشيح بدفعات من الماء المقطر الدافئ ودع كل دفعة تمر من خلال ورقة الترشيح قبل إضافة الدفعة الأخرى وعدد مرات الغسيل تتراوح ما بين (3 . 5مرات)

. يتم اختبار جودة الغسيل وذلك بإضافة قطرات من $AgNO_3$ إلى قليل من الراشح المتحصل عليه بعد عملية الغسيل فإذا لم يحدث تعكير أعتبرالراسب نظيفاً

قم بطي ورقة الترشيح بحيث تحتوي الراسب و امسح بها داخل القمع إذا كان هناك راسب على حافات القمع تكون قد زحف أثناء عملية الترشيح .

. تنقل ورقة الترشيح إلى بوتقة الحرق أو الترميد بدقة ، والتي تكون قد سبق تسخينها إلى درجة الاحمرار، من ثم تبريدها في مجفف ثم وزنها بدقة .

. قم بترميد ورقة الترشيح أولاً ببطء (تدريجياً) في فرن الترميد مع مراعاة عدم أشتعال الورقة ، وبعد أن ينتهي إحتراق الكربون أرفع درجة الحرارة حتى($800\,\mathring{C}$) درجة الحرارة اللازمة لترميد كبريتات الباريوم حتى نحصل على رماد أبيض وفترة الترميد تستغرق حوالي ساعة تقريباً

. بعد الحصول على الرماد (كبريتات الباريوم) برد البوتقة في مجفف، ثم زن البوتقة وبها الرماد،وأعد عملية الوزن عدة مرات حتى الحصول على وزن ثابت .

. الحسابات:

وزن الراسب=وزن البوتقة وبها الراسب سالب وزن البوتقة فارغة

العامل الوزني لـ $(SO_4^{--}) = \frac{SO_4^{--}}{BaSO_4} = \frac{96}{233.36} = 0.41138$جم

وزن أيون (SO_4^{--}) =العامل الوزني× وزن الراسب $= 0.41138 \times$ وزن الراسب

$$\therefore \%SO_4^{-2} = \frac{Wt_{(SO_4^{-2})}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

تجربة (3)

تقدير الكالسيوم على هيئة أكزالات الكالسيوم:

يرسب الكالسيوم على هيئة أكزالات الكالسيوم عند معاملة محلول العينة الساخن المحمض بحمض الهيدروكلوريك بواسطة عامل الترسيب (أكزالات الكالسيوم أوحمض الأكزاليك)

ويعادل المحلول الناتج مع هيدروكسيد الأمونيوم

$$Ca^{+2} + C_2O_4^{-2} + H_2O \longrightarrow CaC_2O_4.H_2O$$

قابلية ذوبان $CaC_2O_4.H_2O$(6.7ملجم/لتر) في الماء عند درجة حرارة $25\,\mathring{C}$ وتبلغ الذوبانية (14.0ملجم/لتر) عند درجة حرارة $95\,\mathring{C}$ ، أما عند استخدام محاليل متعادلة وتحتوي على أكزالات الأمونيوم فقابلية الذوبان تكون أقل بكثير من قابلية الذوبان السابقة ، ولهذا السبب يستخدم محلول مخفف من ملح أكزالات الأمونيوم (0.1%) كمحلول غسيل لراسب أكزالات الكالسيوم في التقدير الكمي الوزني للكالسيوموإذا حدث وزاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول فإنه يؤدي إلى زيادة قابلية ذوبان راسب أكزالات الكالسيوم نتيجة لزوال أيون الأكزالات من المحلول بسبب تحوله إلى أيون(الباي أكزالات $HC_2O_4^-$)وإلى حمض اكزاليك $(H_2C_2O_4)$ ، عندما يكون الوسط حمضي عالي

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{H^{+1}} Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$$

وقد يعامل راسب أكزالات الكالسيوم قبل الوزن بإحدى الطرق التالية:

1. تجفيف أكزالات الكالسيوم $CaC_2O_4.H_2O$ عند درجة حرارة $110\,\mathring{C}$ ووزنه بهذه الصورة إلا أن هذه الطريقة غير مفضلة
2. يتم حرق راسب أكزالات الكالسيوم عند درجة حرارة$500\,\mathring{C}$. $520\,\mathring{C}$ أواقل من ذلك بقليل بحيث تتحول الأكزالات إلى كربونات كالسيوم

3.معاملة راسب أكزالات الكالسيوم بواسطة حمض الكبريتيك H_2SO_4 ثم يتم وزن كبريتات الكالسيوم الناتجة من التفاعل بعد طرد كمية الحمض ($H_2C_2O_4$) الزائد

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

4.يتم معاملة الراسب من أكزالات الكالسيوم بواسطة حمض (H_2SO_4) الكبريتيك ثم معايرة حمض الأكزالات الناتج مع محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO2 + 8H_2O$$

5.حرق الراسب أو تسخينه عند درجة حرارة يمكن تحويله إلى أكسيد كالسيوم (CaO)،وهذه الطريقة أكثر الطرق استخداماً

. الأدواتو المواد المطلوبة للتجربة:

. ملح كربونات الكالسيوم($CaCO_3$)

. حمض هيدروكلوريك 1:1

. دليل الميثيل البرتقالي .

.محلول أكزالات الأمونيوم(العامل المرسب) تركيزه (4%) أو(0.04M)

.محلول أكزالات الأمونيوم (0.1%) محلول الغسيل .

.محلول مخفف من نترات الفضة .

. محلول الأمونيا (1:1)

. خطوات التجربة:

. زن بدقة 0.4جم من ملح العينة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المجففة عند درجة حرارة°C 110 °C 130 لمدة ساعة ،ثم انقل هذه الوزنة إلى دورق صغير و أضف اليه (10مل) من الماء المقطر و(5مل) من حمض HCl (1:1)

. رج الخليط جيداً حتى يذوب الملح ، ثم سخن المحلول بلطف إلى أن يغلي لمدة من3 .5 دقائق وذلك لطرد غاز CO_2

. انقل محتويات الدورق كمياً إلى كأس حجمه (400مل) مزود بقضيب زجاجي ثم خفف محتويات الكأس إلى (200مل) بالماء المقطر

. أضف إلى الكأس قطرات من دليل الميثيل البرتقالي ثم سخن المحلول حتى درجة الغليان

. يتم حساب حجم المرسب [$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$] اللازم لترسيب كل الكالسيوم في العينة .

عدد مللي مولات المرسب[$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$] =عدد مللي مولات ($CaCO_3$) العينة

$$\therefore\ M \times V_{((NH_4)C_2O_4.H_2O)} = \frac{Wt_{(CaCO_3)}}{Mol.Wt_{(CaCO_3)}}$$

$$\therefore\ 0.04 \times V_{((NH_4)C_2O_4.H_2O)} = \frac{0.4}{\left(\frac{100}{1000}\right)}$$

$$\therefore\ Vml = \frac{0.4}{0.04 \times 0.1} = 100ml$$

يتم إضافة هذا الحجم وهو ساخن إلى محلول العينة الساخن ببطء مع التقليب ، ثم يضاف محلول الأمونيا المخفف (1:1) إلى الكأس على شكل قطرات حتى يصبح المحلول متعادلاً أي (يتغير لون المحلول من الأحمر إلى الأصفر)

.دع الخليط يركد لمدة ساعة على الأقل فوق لهب ضعيف دون أن يغلي ، وبعد أن يستقر الراسب في قاع الكأس تماماً أفحص المحلول الرائق فوق الراسب للتأكد من تمام عملية الترسيب بإضافة قطرات من المرسب(محلول أكزالات الأمونيوم)

.صب السائل الرائق خلال بودقة الترشيح الموزونة سابقاً بدقة ثم أنقل الراسب إلى البودقة ويتم نقل الدقائق الملتصقة بالكأس بمساعدة الساق الزجاجية أو القضيب الزجاجي

. اغسل الراسب خمس مرات على الأقل بمحلول بارد ومخفف جداً من أكزالات الامونيوم (0.1%) ، وللتأكد من زوال أيون الكلور يتم فحص الراشح المتحصل عليه من عملية الغسيل بإضافة قطرات من فترات الفضة المخفف فإذا لم يحدث تعكير تكون عملية الغسيل ناجحة

. الحسابات:

يتم وزن الراسب النهائي المتحصل علية على ثلاثة هيئات:

1. الوزن على هيئة اوكزالات الكالسيوم:

في هذه الحالة يتم تجفيف البوثقة مع الراسب في فرن تجفيف عند درجة حرارة تتراوح ما بين (115 C̊.100 C̊) لمدة ساعة واحدة ثم تبرد البوثقة في مجفف ثم توزن بدقة ويتم إعادة التسخين والتبريد حتى الحصول على وزن ثابت ، مع ملاحظة عدم تعرض البوثقة إلى الهواء أثناء الوزن وذلك لميل الأكزالات الكالسيوم الشديد إلى امتصاص الرطوبة

العامل الوزني في حالة أكزالات الكالسيوم $\frac{40}{146} = \frac{Ca}{CaC_2O_4.H_2O} = 0.2739$ جم

وزن أيون الكالسيوم(Ca^{+2}) = وزن الراسب × 0.2739

$$\%\left(Ca^{+2}\right) = \frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{Wt_{(sample)}} \times 100 = \frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{0.4} \times 100$$

2. الوزن على هيئة كاربونات كالسيوم:

يتم نقل البوتقة مع الراسب إلى فرن الترميد ويتم حرقها عند درجة حرارة($500\,\mathring{C}\pm25\,\mathring{C}$) لمدة ساعتين ثم تبرد في مجفف ثم توزن بدقة.

العامل الوزني في حالة كربونات الكالسيوم $\frac{Ca}{CaCO_3}=\frac{40}{100}=0.4$ جم

وزن أيون الكالسيوم(Ca^{+2}) = وزن الراسب × 0.4

$$\therefore \%\left(Ca^{+2}\right)=\frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{Wt_{(sample)}}\times 100=\frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{0.4}\times 100$$

3. الوزن على هيئة أكسيد الكالسيوم:

يتم نقل البوتقة مع الراسب إلى فرن الترميد ويتم ترميد أو تحميض الراسب عند درجة حرارة ($1200\,\mathring{C}$) لمدة ساعة ثم انقل البوتقة إلى مجفف يحتوي على حمض كبريتيك (H_2SO_4) مركز أو قطبان من هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) لمدة دقيقة فقط ثم زنها بدقة.

العامل الوزني في حالة أكسيد الكالسيوم = $\frac{Ca}{CaO}=\frac{40}{56}$ 0.7142 جم

وزن أيون الكالسيوم(Ca^{+2}) = وزن الراسب× 0.7142

$$\therefore \%\left(Ca^{+2}\right)=\frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{Wt_{(sample)}}\times 100=\frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{0.4}\times 100$$

تجربة (4) :

تقدير الحديد على هيئة أكسيد الحديديك:

يمكن تقديرالحديد بترسيبه على هيئة أكسيد الحديديك المتميئ ($Fe_2O_3.XH_2O$) فبعد الترسيب والترشيح والغسل يتم حرق الراسب عند درجة حرارة معينة فيتحول الراسب إلى أكسيد الحديديك اللامائي (Fe_2O_3) وهي الصورة النهائية التي يقدر الحديد علي أساسها،إن الراسب المتكون من ($Fe_2O_3.XH_2O$) جيلاتيني يحتوي على عدد لا محدود من جزئيات الماء وهذا الراسب قليل الذوبان في الماء،ويعتبرهذا الراسب من رواسب التحليل الكمي الوزني التي لها قابلية ذوبان قليلة ، ونظراً لما لأيون الحديديك من خاصية تكون معقدة مع عدد من المواد مثل حمض السيتريك . وحمض الترتريك . ومع بعض ألايونات مثل(الفلوريد ، الأكزالات ، السيانيد ، الفوسفات) ، لذلك فإن وجود أي من هذه المواد سيمنع ترسيب أيون الحديديك جزئياً أو كلياً على هيئة أكسيد متميئ، إن عملية تكوين المعقد مع الحديد تعتبر من عيوب طريقة ترسيب الحديد علي هيئة أكسيد الحديديك و لا يتم ترسيب الحديد على هيئة أكسيد متميئ بصورة كاملة ما لم تكون جميع أيونات الحديد في محلول العينة على صورة حديديك ، أما إذا كان هناك جزء من أيوناتالحديدوز فالخطوة الاولي في عملية الترسيب أكسدة أيونات الحديدوز إلى أيونات الحديديك وذلك بإضافة (ماء البروم أو

إضافة حمض النيتريك) ثم تبدأ عملية الترسيب.

. الهدف من التجربة:

تقدير كمية الحديد الكلي في محلول عينة ما أو في احدى خاماتهبطريقة الترسيب علي هيئة أكسيد الحديديكبأستخدام محلول المونيا المخفف كعامل ترسيب

. ألادوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. عينة تحتوي على الحديد كبريتات الحديدوز والأمونيوم ($FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$)

(ملح مور) أو كبريتات الأمونيوم والحديديك (شب الحديد) [$(NH_4)_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$]

. حمض الهيدروكلوريد المخفف (1:1)

. حمض النيتريك المركز

. محلول سيانيد البوتاسيوم الحديديك

. محلول الأمونيا المخفف (1:1)(المحلول المرسب)

.محلول نترات الأمونيوم (1%)

. خطوات التجربة:

يستعمل في هذه التجربة ملح مور أو شب الحديد فعند أستخدام ملح مور يجب أن يتم أكسدة الحديدوز إلى حديديك بواسطة حمض النيتريك المركز.

. زن بدقة حوالي 0.65 جم من ملح مور وانقله إلى كأس سعة 400 مل مزود بقضيب زجاجي وزجاجة ساعة بغطاء

. ذوب هذه الوزنة في50مل ماء مقطر+10مل حمض هيدوركوريك مخفف (1:1)

. سخن المحلول حتى درجة الغليان ثم أضف من 1. 2 مل حمض(HNO_3) مركز قطرة قطرة واستمر في عملية الغليان للمحلول حتى يصبح لون المحلول أصفر رائقاً، ثم تأكد من اكتمال اكسدة الحديدوز إلى حديديك، ويتم ذلك بسحب قطرة من المحلول ثم يضاف إليها 1 مل ماء مقطر في أنبوبة اختبار، ويتم سحب قطرة من محلول الموجودة في أنبوبة الاختبار ويتم إرجاع الباقي إلى محتويات الكأس، أما بالنسبة للقطرة المتبقية يضاف إليها قطرات من محلول سيانيد الأمونيوم والحديديك، فإذا ظهر لون أزرق باهت هذا دليل على وجود أيون حديدوز بذلك يتم إضافة كمية أكبر من حمض(HNO_3)المركز وإذا لم يظهر لون أزرق هذا يعني أن كل الحديدوز تأكسد إلى حديديك

. خفف محتويات الكأس بالماء المقطر إلى حوالي 200 مل ثم سخن المحلول حتى درجة الغليان .

. يتم إضافة محلول الأمونيا المخفف (1:1) النقي ، وتتم الإضافة ببطء مع التحريك المستمر حتى تحصل زيادة خفيفة من الأمونيا،ويمكن معرفتها من رائحة الأمونيا المنبعثة من محلول الكأس، ثم أغلي محتويات الكاس لمدة دقيقة واحدة

.أترك الراسب يستقر في قاع الكأس ويصبح المحلول فوق الراسب رائق وعديم اللون وخالي من أي تعكير،علماً بأن وجود (اللون الأصفر يدل على عدم اكتمال الترسيب)

.بعد أن يستقر الراسب يتم سكب المحلول الرائق خلال ورقة الترشيح عديمة الرماد ويتبقى الراسب في الكأس، ثم إضافة 100مل من محلول نترات الأمونيوم المخفف (1%) الساخن إلى الكأس المحتوي على الراسب

.رج الكأس جيداً ثم دع الراسب يستقر ثم أسكب المحلول خلال ورقة الترشيح وأعد هذه العملية من 3 . 4مرات لكي يتم غسيل الراسب (بهذه الطريقة تتم عملية الغسيل)

.يتم نقل الراسب خلال ورقة الترشيح ويجب جمع أي دقائق من الراسب إذا كانت ملتصقة بالكأس أو ملتصقة بالقضيب الزجاجي ويتم تنظيف بقايا الكأس والقضيب الزجاجي بواسطة الماء المقطر الساخن.

.يتم غسل الراسب وهو على ورقة الترشيح عدة مرات بواسطة محلول الغسيل(محلول نترات الأمونيوم المخفف) حتى تزول آثار أيونات الكلور ويتم التأكد من ذلك بأستخدام محلول نترات الفضة التي تضاف إلى راشح الغسيل فإذا لم يحدث تعكير تكون عملية الغسيل جيدة وناجحة.

.يتم تجهيز جفنة الحرق المصنوعة من الخزف وذلك بحرقها حتى درجة الأحمرار ولمدة ربع ساعة ثم تبرد في مجفف لمدة نصف ساعة ثم توزن بدقة ويسجل وزنها.

. يتم نقل ورقة الترشيح إلى الجفنة بدقة ويتم تجفيفها بصورة تدريجية حتى الجفاف التام ثم يتم ترميدها عند درجة حرارة حوالي(600 C̊. 700 C̊) حتى التفحم مع ملاحظة (عدم أشتعال ورقة الترشيح) ، وكذلك يجب حرق الكربون الناتج على أقل درجة حرارة في وجود وفرة من الهواء الطلق وذلك لمنع اختزال أوكسيد الحديديك، بعد عملية الترميد يتم تبريد الجفنة في مجفف لمدة نصف ساعة ثم زن الجفنة بدقة وأعد عملية الحرق والتبريد والوزن حتى الحصول على وزن ثابت.

الحسابات:

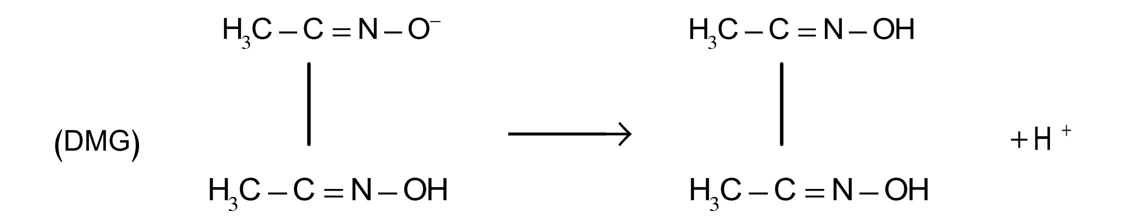
العامل الوزني $= \frac{2 \times (Fe)}{Fe_2O_3} = \frac{2(55.9)}{159.8} = 0.6996$ جم

وزن أيون الحديد(Fe) = وزن الراسب × 0.6996

$$\%(Fe) = \frac{Wt_{(Fe)}}{Wt_{(sample)}} \times 100 = \frac{Wt_{(Fe)}}{0.65} \times 100$$

تجربة (5)

تقدير النيكل على هيئة معقد ثنائي مثيل جلايوكسيم (DMG) يعتبر ثنائي مثيل جلايوكسيم من أقدم المرسبات العضوية المعروفة ومع ذلك فهو لا يزال من احسنها لأنه حمض عضوي ضعيف $(CH_3C = NOH)_2$ قليل الذوبان في الماء فيعطي أيوناً واحداً من الهيدروجين عند تأينه.



ويذوب هذا المرسب كذلك في الكحول لذا يستخدم محلول الكحولي بصورة خاصة لترسيب كل من النيكل والبلاديوم (Ni & Pd) كمياً فالنيكل يترسب كمياً في محاليل قاعدية بهيدروكسيد الأمونيوم بينما يترسب البلاديوم في محاليل حامضية تحتوي على 5% من حمض HCl أن عملية ترسب النيكل تتم عندما يتحد النيكل مع جزئيين من ثنائي جلايوكسيم ويتحرر أيونين من الهيدروجين ليتعادلان مع الزيادة من هيدروكسيد الأمونيوم ، ويتكون راسب أحمر من معقد النيكل مع ثنائي مثيل جلايوكسيم قليل الذوبان في الماء،ويمكن تجفيفه عند درجة حرارة ($110\,\mathring{C}$.$120\,\mathring{C}$)

$$Ni + 2C_4H_8O_2N_2 + 2NH_3 \longrightarrow (C_4H_7O_2N_2)_2\,Ni_{\downarrow(red)} + 2NH_4^+$$

. ألادوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. عينة تحتوي على النيكل (كبريتات النيكل)

. تحمض هيدروكلوريك مخفف (1:1)

. محلول ثنائي مثيل جلايوكسيم في الكحول

. محلول الأمونيا المخفف

. خطوات التجربة:

. زن بدقة 0.3 جم من كبريتات النيكل الأمونيوم النقي وأنقلها كمياً إلى كأس حجمه 400 مل يحتوي قضيب زجاجي وزجاجة ساعة كغطاء ، وذوب هذه الوزنة في قليل من الماء المقطر ثم أضف إليه5مل من حمض الهيدروكلوريك (1:1) ، وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى 200 مل .

. سخن محلول إلى حوالي($70\,\mathring{C}$) ثم أضف زيادة من المحلول المرسب ثنائي مثيل جلايوكسيم (حوالي30 .35مل) ، ثم أضف قطرات من محلول الأمونيا المخفف مع التحريك المستمر إلى أن يتم الترسيب ، وتبقى زيادة طفيفة من الأمونيا يتم الاستدلال عليها من رائحة المونيا المنبعثة من المحلول.

. دع الراسب يركد في الكأس فوق حمام بخاري لمدة نصف ساعة ثم أفحص المحلول للتأكد من إكتمال الترسيب ويتم ذلك بعد أن يخفف الراسب الأحمر، يؤخذ 1 مل من المحلول المرسب بالماصة ثم أدخل نهاية الماصة إلى المحلول خلال الراسب ثم دع المحلول يخرج من الماصة فإذا تكون

راسب جديد خلال المحلول يتم إضافة (5مل من المرسب) ، مع الحذر الشديد من دخول جزء

من الراسب خلال الماصة وعند سحب الماصة يتم غسل من علق بها من الراسب داخل الكأس .

.يترك الراسب يستقر لمدة ساعة ويبرد المحلول في نفس الوقت وينبغي أن يكون المحلول رائق وعديم اللون ، الأوجب الكشف عن اكتمال الترسيب مرة أخرى .

. يتم ترشيح المحلول البارد خلال جفنة كوج أوجفنة زجاج مسامي (هي المفضلة) مسخنة مسبقا عند درجة حرارة تتراوح ما بين ($110^{\circ}C$ ، $120^{\circ}C$) لمدة دقيقة ومبردة في مجفف وموزونة بدقة

.يتم غسل الراسب بواسطة الماء المقطر البارد إلى أن تزول أيونات الكلور تماماً (ويتم التأكد من ذلك بفحص الراشح بمحلول نترات الفضة)

.تجفف البوتقة أو الجفنة عند درجة حرارة ($110^{\circ}C$ ، $120^{\circ}C$) في فرن تجفيف لمدة (45 . 60 دقيقة) ثم تبرد في مجفف ثم توزن بدقة ويتم تكرار التسخين والتبريد والوزن حتى الحصول على وزن ثابت

الحسابات:

العامل الوزني للنيكل(Ni) = $\frac{Ni}{Ni(C_4H_7O_2N_2)_2} = \frac{58.71}{288.71} = 0.2033$جم

وزن أيون (Ni) النيكل = وزن الراسب $Ni\ (DMG)_2 \times 0.2033$

$$\%(Ni) = \frac{Wt_{(Ni)}}{Wt_{(sample)}} \times 100 = \frac{Wt_{(Ni)}}{0.3} \times 100$$

أسئلة على لباب السادس

س1/عرف الاتي:

1 . التحليل الكمي الوزني
2 . التهضم
3 .الامتزاز
4 . التبعثر

س2/ تكلم عن الاتي:

1 . ميكانيكية الترسيب
2 . غسيل الرواسب
3 . تجفيف الرواسب
4 . الترشيح

س3/ ماهي الشروط الواجب مراعاتها عند تقدير ايون الكلوريدفي صورة كلوريد فضةفي التحليل الكمي الوزني

س4/ عدد طرق التحليل الكمي الوزني مع شرح احدى هذة الطرق بالتفصيل.

س5/ علل لماياتي:

1 . لا يتم تحميص كبريتات الباريوم الي درجات الحرارة العالية عند تقدير الكبريتات علي صورة كبريتات الباريوم

2 .تجرأ عملية ترسيب الكبريتات من الماحاليل الساخنة

3 .يستخدم محلول اكزالات الامونيوم (1%)كمحلول غسيل لراسب اكزالات الكالسيوم

4 . يتم اضافة ماء البروم او حمض النيتريك الي محلول العينة عندا ترسيب الحديد علي هيئة اكسيد الحديديك

5 . يفضل ان تتم عملية ترسيب ايون الكلورايد عندما يرسب علي هيئة كلوريد فضة في مكان مظلم

6 . لا يستعمل الماء النقي في غسيل راسب كلوريد الفضة

س6/ وزنة مقدارها 5.95جم من خليط يحتوي على($AlCl_3$& $FeCl_3$) تمت معالجتها كيميائياً بطريقة الترسيب فتم تحول هذه الكلوريدات في الخليط إلى أكاسيد مائية وجفف بالحرق على هيئة Fe_2O_3 و Al_2O_3 فكان وزن خليط الأكاسيد 2.62 جم أحسب النسبة المئوية لكل من الحديد Fe و Al الألومنيوم ؟

س7/ تمت اذابةعينة من خامات الخارصين تزن 1.000 جم وتم ترسيب الخارصين على هيئة فوسفات ووزن على هيئة ($Zn_2P_2O_7$) وكان وزن ($Zn_2P_2O_7$) هو 0.6611 جم أحسب النسبة المئوية للخارصين في العينة ؟

س8/ أديبت عينةمن الحديد تزن 0.2010 جرام وبعد تأكسد الحديد الثنائي في النموذج إلى حديد ثلاثي رسب الحديد الثلاثي في العينة على هيئة هيدروكسيد الحديديك $Fe(OH)_3$ ورشح الراسب وإحرق في درجة حرارة 1000^0م فتحول إلى Fe_2O_3 وتم وزنه فوجد وزنه 0.1106 جم أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة.

س9/ إذا كان العامل الوزني لتحليل معين يساوي 0.3427جم في الحالتين التاليتين:

كل 0.01 جم من الراسب = 1% من المادة المطلوب تحليليها.

النسبة المئوية تساوي ضعف وزن الراسب.

فما هو وزن العينة في كل حالة من الحالات السابقة ؟

س10/ كم مللتر من محلول كلوريد الباريوم (يحتوي على90جم$BaCl_2.2H_2O$ في واحد لتر) يجب إضافته لترسيب الكبريتات (SO_4^{-2})على هيئة كبريتات باريوم $BaSO_4$ من محلول عينة تحتوي على 10جم من($Na_2SO_4.10H_2O$ كبريتات الصوديوم المائية)

س11/ عند تحليل عينة من الفلدسبارالذي يزن 0.5 جم وجد أن وزن خليط كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم يساوي 0.118 جم وعند معامله هذه العينة بمحلول نترات الفضة يعطي0.2451 جم من كلوريد الفضة أحسب النسبة المئوية لكلا من(K_2O&Na_2O)

س12/ أحسب النسبة المئوية للفلور(F) في عينة من فلوريد ذائب وزنه 1.205 جرام إذا أعطى راسباً من فلوريد الكالسيوم وزنه 0.4953 جم

س13/ لديك عينة غير نقية من ملح مور أشرح الخطوات التي تتبعها لتعيين النسبة المئوية للحديد في هذا الملح

الملاحقات

ثوابت التفكك لبعض الأحماض عند (25 °م)

قيمة $(pK_a = -Logk_a)$	تابث التفكك K_a	الرمز الكيميائي	اسم الحمض	ت
4.76	$K = 1.75 \times 10^{-5}$	CH_3COOH	حمض الخليك	1
6.4 10.3	$K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4.8 \times 10^{-11}$	H_2CO_3	حمض الكربونيك	2
2.1 7.2 12.3	$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.2 \times 10^{-6}$ $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$	H_3PO_4	حمض الفوسفوريك	3
2.0 2.7 6.2 10.3	$K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$ $K_2 = 2.16 \times 10^{-3}$ $K_3 = 5.8 \times 10^{-7}$ $K_4 = 4.6 \times 10^{-11}$	H_4Y	حمض اثلين ثنائي امين رباعي حمض الخليك EDTA	4
3.17	$K = 6.75 \times 10^{-4}$	HF	حمض الهيدروفلوريك	5
اقل من صفر	أكبر من $k = 10$	HCl, H_2SO_4- HNO_3, HBr	حمض (الهيدروكلوريك – الكبريتيك – النيتريك الهيدروبروميك)	6

ثوابت التفكك لبعض القواعد عند (25 °م)

ت	اسم القاعد	الرمز الكيميائي	ثابت التفكك K_a	قيمة ($pK_b =- Logk_b$)
1	الامونيا	NH_3	$K = 1.78\times10^{-5}$	$PK_b = 4.74$
2	هيدوركسيل امين	NH_2OH	$K = 9.1\times10^{-9}$	$PK_b = 8.04$
3	ميثاتلي امين	CH_3NH_2	$K = 4.4\times10^{-4}$	$PK_b = 3.35$
4	ايثايل امين	$C_2H_5NH_2$	$K = 4.6\times10^{-4}$	$PK_b = 3.33$
5	هيدروكسيد المنجنيز	$Mn(OH)_2$	$K = 1.6\times10^{-13}$	$PK_b = 12.79$
6	هيدروكسيد الالومنيوم	$Al(OH)_3$	$K = 1.6\times10^{-33}$	$PK_b = 32.79$
7	هيدروكسيد الحديديك	$Fe(OH)_3$	$K = 1\times10^{-36}$	$PK_b = 36$
8	اليوريا	NH_2CONH_2	$K = 1.4\times10^{-14}$	$PK_b = 13.85$
9	هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	اكبر من 10	اقل من صفر
10	هيدروكسيد الصوديوم	NaoH		
11	هيدروكسيد الباريوم	$Ba(OH)_3$		

حضير محاليل قياسية لبعض المواد الكيميائية الشائعة ألاستخدام في التحليل الكمي الحجمي

المادة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزئي	تحضير 1 مولارى من المادة في لتر	تحضير 0.1 مولارى من المادة في 1 لتر
كربونات صوديوم	$N_{a2}CO_3$	106	يتم ادابة 106 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
بيكربونات صوديوم	$NaHCO_3$	84	يتم ادابة 84 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1لتر حتى العلامة	يتم ادابة 8.4 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
هيدروكسيد صوديوم	N_aOH	40	يتم ادابة 40 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
كلوريد صوديوم	N_aCL	58.5	يتم ادابة 84 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1لتر حتى العلامة	يتم ادابة 4.0 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
كلوريد بوتاسيوم	KCl	74.56	يتم ادابة 74.56 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 5.85 جم من المادة في 1000 مل مقطر
هيدروكسيد بوتاسيوم	KOH	56.1	يتم ادابة 56.1 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1لتر حتى العلامة	يتم ادابة 5.61جم من الماء في 1000 ماء مقطر
كرومات البوتاسيوم	$KCrO_4$	194.20	يتم ادابة 194.2 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 1.942 جم من المادة في 1000 مل مقطر
تاني كرومات البوتاسيوم	$K_2Cr_2O_7$	294.19	يتم ادابة 294.19 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1لتر حتى العلامة	يتم ادابة 2.9419 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
نترات الفضة	$AgNO_3$	169.87	يتم ادابة 169.87 جرام من المادة في الماء مقطرة	يتم ادابة 6.987 جم من

			تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	المادة في 1000 مل مقطر
برمنجانات البوتاسيوم	$KMnO_4$	158.04	يتم ادابة 158.04 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1لتر حتى العلامة	يتم ادابة 1.5804جم من الماء في 1000 ماء مقطر
يوديد البوتاسيوم	KI	166.01	يتم ادابة 106 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
يودات البوتاسيوم	KIO_3	214	يتم ادابة 214 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1لتر حتى العلامة	يتم ادابة 2.14 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
حمض الاكزليك	$H_2C_2O_4 2H_2O$	126.07	يتم ادابة 126.07 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 1.2607 جم من المادة في 1000 مل مقطر

بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للاحماض والقواعد المركزةو الحجم المطلوب لتحضير1مولاري في حجم1 لتر

اسم الحمض أو القاعدة المركزة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزيئ g/mol	المولارية (M)	العيارية (N)	الكثافة (d)	النسبةالمئوية %	الحجم المطلوب لتحضير محلولM 1 في1 لتر
حمض الخليك	CH_3COOH	60.05	17.4	17.4	1.06	99.7	575مل في 1000 ماء مقطر
حمض الهيدروكلوريك	HCL	36.5	11.63	11.63	1.18	36	83.3مل في 1000 ماء مقطر
حمض النيتريك	HNO_3	63	16	16	1.41	70.0	62.5مل في 1000 ماء مقطر
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	98.08	18	36	1.84	96	55.5مل في 1000 ماء مقطر
حمض الفوسفوريك	H_3PO_4	98.00	14.7	44	1.69	98.00	68.02مل في 1000 ماء مقطر
هيدروكسيد الامونيوم	NH_4OH	35.05	7.4	7.4	0.90	29.0	135مل في 1000 ماء مقطر

بعض التحويلات لوحدات التركيز المولارى

$1mol/L \times 10^{3} \times 2 = mmol/2L$	$1mol/L \times 10^{3} = mmol/L$
$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{4} = mmol/0.25L$	$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{2} = mmol/0.5L$
$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{20} = mmol/0.05L$	$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{10} = mmol/0.1L$
$\frac{1ml/L \times 10^{3}}{50} = mmol/0.02L$	$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{40} = mmol/0.025L$
$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{200} = mmol/0.005L$	$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{100} = mmol/0.01L$
$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{2000} = mmol/0.0005L$	$\frac{1mol/L \times 10^{3}}{1000} = mmol/0.001L$
$g/L \times 10^{3} = mg/L....(ppm)$	$mg/L \times 10^{3} = \mu g/L$
$\frac{\mu g/L}{1000} = \mu g/1ml....(ppm)$	$\mu g/L \times 10^{3} = ng/L$

بعض الوحدات الأخرى التي يعبر بها عن التركيز

الوحدة	صلب في صلب	صلب في سائل	سائل في سائل
$ppt =$	$g/kg = mg/g =$	$g/L = mg/ml =$	ml/L
$ppm =$	$mg/kg = \mu g/g =$	$mg/L = \mu g/ml =$	$\mu l/L$
$ppb =$	$\mu g/kg = ng/g =$	$\mu g/L = ng/ml =$	nl/L

بعض التحويلات لوحدات الحجوم

$1\mu L = 1 \times 10^{-6} L$	$1L = 1000ml$	$0.5L = 500ml$
$1\mu L = 1 \times 10^{-3} ml$	$1L = 1000cm^{3}$	$0.25L = 250ml$
$1\mu L = 1 \times 10^{-5} dL$	$1L = 10^{6} \mu L$	$0.1L = 100ml$
$1ml = 1 \times 10^{-2} dL$	$1L = 10dL$	$0.05L = 50ml$
$1ml = 1 \times 10^{-3} \mu L$	$1ml = 10^{3} \mu L$	$0.025L = 25ml$
$1cm^{3} = 1ml$	$1dL = 100ml$	$0.02L = 20ml$
$1dcm^{3} = 1L$	$1dL = 10^{5} \mu L$	$0.01L = 10ml$
-	-	$0.005L = 5ml$

المراجع

المراجع العربية:

1. نزار فؤاد جادالله وعقاب العزام وعبدالمجيد الشاعروعرسان المنسي(1994م):الكيمياءالتحليلية (عملي) دارالمستقبل للنشروالتوزيع . الأردن.
2. جيمس برادى وجيرار دهيومستون:الكيمياء العامة المبادئ والبنية(الجزء الاول) .
ترجمة. سلسمان عيسي سعسع ومأمون عيسي حلبي(1990م).مركز الكتب الأردني . الأردن.
3. سميرمصطفي المدني(1993م): أساسيات الكيمياء العامة.النشر العلمي والمطابع .
جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية.
4. دونالد.ح بيترزيك وكلايد وفرانك:الكيمياءالتحليلية . ترجمة.عبدالمطلب جابر
وسليمان سعسع (1984م)منشورات مجمع اللغة العربية الأردني . الأردن
5. مويد قاسم العباجي وثابت سعيد الغبشة: اسس الكيمياء التحليلية(الطبعة ألاولي) مدرية
دارالكتب للطباعة والنشر. جامعة الموصل . العراق
6. قاسم كامل محمد وعبدالسلام علي ميهوب(1988م):الكيمياء المعملية.الدارالعربية للكتاب.
7. أحمد فوز ي يوسف(1993):أجهزة وطرق تحليل التربة والمياه.النشر العلمي والمطابع .
جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية.
8. جمال محفوض وعصام القلق (الطبعة ألاولي) :الكيمياء التحليلية.جامعة دمشق . سوريا

9 . سمير مصطفي المدني (1993م):أساسيات الكيمياء العامة. النشر العلمي والمطابع .
جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية
10 . محمد يمن سمرة و خليل محمود طبيل (1998م): مبادئ الكيمياء التحليلية . منشورات
جامعة عمر المختار . البيضاء . ليبيا
11 . سعد الدين زيان و محمود زيد و محمد طلعت شفيق (الطبعة ألاولي):الكيمياء التحليلية.
دار المطبوعات الجديدة . الاسكندرية . مصر
12 . عبد العزيز رمضان (1976م): مبادئ الكيمياء التحليلية . منشورات جامعة حلب .
حلب .سوريا
13 . فريدريك لونجو: الكيمياء العامة . ترجمة . مروان كمال وعادل جرار ويحيى الزوو
وسليمان سعسع وعدنان أبوصالح(1981م):مجمع اللغة العربية الأردني . الأردن

<u>المراجع ألاجنبية:</u>

1-Keenan.Kleinfelter.Wood (1980):General College Chemistry (Sixth Edition)

2-Gary D.Christian (1977):Analytical Chemistry (2nd Edition)

3-W.H.freeman and Company (1970):The freeman library of laboratory separates in chmeistry..printed in the unted states Americ

4-D.D.perrin;W.L.F.Armarego and Dawn.R.perrin (1980):Purification of laboratory chemicals (2ad Edition)..printed in Great Britain by A.wheaton &Co.ltd.Exeter

5-Richarde.Wainerdi,P.E.phD (1970):Analytical chemistry in space (First dition)..Printed in Great britain by watmoughs limited,Idle, bradford;and london

6-F.W.Fifield and D.Kealey (1983):Analytical chemistry (2nd Edition)..printed in Great Britain by ball and bain ltd.Glasgow

7-Gar.D.Christian (1980):Analytical chemistry (3nd Edition)..printed in the United States America

تم بعون الله وحمده